

Sveučilište u Zagrebu  
**Fakultet strojarstva i brodogradnje**

# **DIPLOMSKI RAD**

***Igor Martinek***

Zagreb, 2008.

Sveučilište u Zagrebu  
**Fakultet strojarstva i brodogradnje**

# **DIPLOMSKI RAD**

**Mentor:**  
***Prof. dr. sc. Lidija Ćurković***

***Igor Martinek***

Zagreb, 2008.

# Sažetak

U radu je određena ovisnost tvrdoće silicij karbidne keramike o primijenjenom opterećenju. Pri određivanju tvrdoće metodom po Vickersu primijenjena su sljedeća opterećenja: 4,91 N, 9,81 N, 29,43 N, 49,05 N, 98,1 N. Rezultati pokazuju da izmjerene vrijednosti tvrdoće značajno ovise o opterećenju. U svrhu kvantitativnog određivanja utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela: Meyerov zakon, model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka. Regresijska analiza (izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije) potvrdila je da se sva tri modela mogu primijeniti za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

U radu je određena i lomna žilavost ( $K_{IC}$ ) bazirana na mjerenju duljine pukotina koje nastaju iz vrhova otisaka kada se četverostrana dijamantna piramida utiskuje na ispoliranu površinu uzorka silicij karbida. Za određivanje lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) korišten je matematički model po Anstisu, Casellasu i Niihari. Lomna žilavosti ( $K_{IC}$ ) za navedene modele ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotina te primijenjenom opterećenju.

Dobiveni rezultati pokazuju da se tvrdoća i žilavost mijenjaju s promjenom opterećenja. Promjene su veće što je primijenjeno opterećenje manje.

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Tehnička keramika .....	2
2.2. Podjela tehničke keramike .....	3
2.3. Općenito o silicij karbidnoj keramici (SiC) i vrste SiC keramike.....	6
2.4. Postupci proizvodnje keramike.....	12
2.4.1. Sirovine i aditivi .....	13
2.4.2. Priprava mase za oblikovanje .....	15
2.4.3. Oblikovanje .....	15
2.4.3.1. Prešanje .....	16
2.4.3.2. Plastično oblikovanje.....	17
2.4.3.3. Lijevanje .....	18
2.4.4. Sinteriranje (pečenje) .....	18
2.5. Svojstva tehničke keramike.....	24
2.6. Tvrdća keramike.....	25
2.7. Lomna žilavost keramike.....	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	32
3.1. Priprema uzorka SiC keramike za određivanje tvrdoće i lomne žilavosti .....	32
3.2. Mjerenje tvrdoće i lomne žilavosti .....	34
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	36
4.1. Rezultati određivanja tvrdoće .....	36
4.2. Rezultati određivanja lomne žilavosti .....	48
4.2.1 Rezultati određivanja lomne žilavosti po Anstisu.....	49
4.2.2 Rezultati određivanja lomne žilavosti po Casellasu.....	50
4.2.3 Rezultati određivanja lomne žilavosti po Niihari .....	52
5. ZAKLJUČAK .....	54
6. POPIS LITERATURE .....	55

## Popis slika

Slika 1. Mikrostruktura grubozrnatog silicijeva karbida povezanog silikatima [2] ....	7
Slika 2. Mikrostruktura sitnozrnatog silicijeva karbida povezanog silikatima [2] .....	8
Slika 3. Mikrostruktura silicijeva karbida sinteriranog u prisustvu tekuće faze [2]....	8
Slika 4. Mikrostruktura SSIC [2] .....	9
Slika 5. Mikrostruktura grubozrnatog SSIC [2] .....	9
Slika 6. Mikrostruktura SISIC [2] .....	10
Slika 7. Grubozrnati SISIC [2] .....	11
Slika 8. Mikrostruktura RSIC [2] .....	11
Slika 9. Mikrostruktura NSIC [2] .....	12
Slika 10. Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [2] .....	13
Slika 11. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje) [4]....	15
Slika 12. Suho prešanje [2] .....	16
Slika 13. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [2].....	17
Slika 14. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [2].....	20
Slika 15. Suho sinteriranje [4] .....	21
Slika 16. Mokro sinteriranje [4].....	21
Slika 17. Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje[4]. ....	22
Slika 18. Ovisnost vremenskog razvoja zrna i pora: okrupnjavanje vodi k povećanju i zrna i pora, dok zgušnjavanje uklanja pore[4] .....	23
Slika 19. Krivulja osnovnog skupljanja za vrijeme sinteriranja ovisno o temperaturi, ..	23
$T_2 > T_1$ [4] .....	23
Slika 20. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću. ....	26
Slika 21. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i.....	27
mogućih izgleda otisaka nakon rasterećenja [16].....	27
Slika 22. Palmqvist pukotina [7] .....	31
Slika 23. Medijan pukotina [7] .....	31
Slika 24. Mirkotvrdomijer Instron, Wilskon-Wolpert Tukon 2100B.....	35
Slika 25. Tvrdomijer Zwick .....	35

Slika 26. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV0,5 (nisu vidljive pukotine) pri povećanju 500×.....	36
Slika 27. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV1 (vidljive pukotine) pri povećanju 500×.....	36
Slika 28. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV3 pri povećanju 500× (vidljive pukotine). ....	36
Slika 29. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV5 pri povećanju 200× (vidljive pukotine). ....	37
Slika 30. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV10 pri povećanju 200× (vidljive pukotine). ....	37
Slika 31. Vrijednosti tvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za SiC keramiku. ....	44
Slika 32. Grafički prikaz ovisnosti $\log F$ o $\log d$ za SiC keramiku prema Meyerovom zakonu. ....	45
Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti $F/d$ o $d$ za SiC keramiku prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka. ....	47
Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti $F$ o $d$ za SiC keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka. ....	48
Slika 35. Grafički prikaz izračunate lomne žilavosti po Casellasu u ovisnosti o primijenjenom opterećenju.....	51
Slika 36. Grafički prikaz izračunate lomne žilavosti po Niihari u ovisnosti o primijenjenom opterećenju.....	53
Slika 37. Grafički prikaz izračunate lomne žilavosti po Anstisu, Casellasu i Niihari u ovisnosti o primijenjenom opterećenju .....	53

# Popis tablica

Tablica 1. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2] .....	14
Tablica 2. Skupljanje nekih keramičkih materijala [2] .....	19
Tablica 3. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [2].....	20
Tablica 4. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [2].....	24
Tablica 5. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,5.....	39
Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV1.....	40
Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV3.....	41
Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV5.....	42
Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV10.....	43
Tablica 10. Srednje vrijednosti izmjerene tvrdoće, srednje vrijednosti dijagonala i standardno odstupanje izmjerenih vrijednosti. ....	44
Tablica 11. Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu.....	46
Tablica 12. Parametri $F_0$ , $a_1$ i $a_2$ modela prema jednadžbi (12) za SiC keramiku..	46
Tablica 13. Parametri $F_0$ , $a_1$ i $a_2$ modela prema jednadžbi (12) za SiC keramiku..	48

# Popis oznaka i mjernih jedinica

$HV$	tvrdća po Vickersu,
$F$	primijenjena sila, [N],
$S$	površina šuplje piramide nastale u materijalu, [mm <sup>2</sup> ],
$d$	srednja vrijednost dijagonala baze piramide, [mm],
$\alpha$	koeficijent $\alpha = 0,1891$ za Vickersov penetrator,
$R^2$	koeficijent korelacije,
$K_{IC}$	lomna žilavost, [MPa $\sqrt{m}$ ],
$c$	duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine, [m],
$E$	je Youngov modul elastičnosti, [GPa],
$H$	tvrdća po Vickersu, [GPa],
$k$	konstanta za pojedini materijal (Meyerov model),
$n$	Meyerov indeks (ili broj),
$F_0$	konstanta (modificirani model otpornosti razmjerni svojstvima uzorka,
$a_1$	koeficijent vezan uz prividnu tvrdću (elastičnost), [N/mm],
$a_2$	koeficijent vezan uz "stvarnu" tvrdću (plastičnost), [N/mm <sup>2</sup> ].



## **Izjava**

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu "Određivanje tvrdoće i lomne žilavosti silicij karbida" izradio samostalno koristeći navedenu literaturu i znanje stečeno tijekom studija.

Stručnu pomoć u odabiru literature, definiranju postupaka te korisnim savjetima prilikom izrade završnog rada pružili su mi mentorica Prof.dr.sc. Lidija Ćurković, znanstveni novak Marijo Lalić, dipl.ing., laborant Roman Divjak i dr.sc. Vera Rede.

# 1. UVOD

Keramički materijali su anorganski materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata koji su povezani ionskim i/ili kovalentnim vezama. Najvažniji materijal zbog svoje izuzetno široke primjene iz grupe neoksidne keramike je silicij karbidna keramika (SiC).

Specifična svojstva keramičkih materijala omogućuju njihovu široku primjenu. U izuzetno dobra svojstva ubrajaju se visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i kemijska postojanost.

Jedno od najčešćih određivanih mehaničkih svojstava tehničke keramike je određivanje tvrdoće. Istraživanja su pokazala da primijenjeno opterećenje utječe na tvrdoću kod metalnih materijala (polikristali), anorganskog stakla, keramičkih materijala (monokristali i polikristali) i kod polimernih materijala.

U ovom radu ispitan je utjecaj opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike. Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela: Meyerov zakon; model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka.

Duljine pukotina koje su nastale iz vrhova otiska pri određivanju tvrdoće Vickersovom metodom (HV0,5, HV1, HV3, HV5, HV10) korištene su za određivanje lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) računskim putem koristeći model po Anstisu, Casellasu i Niihari. Određivanje lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu, Casellasu i Niihari ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotina te primijenjenom opterećenju.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Tehnička keramika

Riječ keramika dolazi od grčke riječi (*κεραμος*) *keramos* što znači lončarska roba ili glineno posuđe. Iz toga bi se moglo zaključiti da se od keramike izrađuje samo posuđe. Povijesno gledano to je možda i točno, ali tokom godina razvili su se razni materijali koji se mogu smatrati keramikom. Općenito, keramika je anorganska tvorevina izgrađena od metalnih i nemetalnih elemenata međusobno povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama.

U moderne keramike ubrajaju se glina i ostali mineralni materijali koji se koriste za lončarstvo, zidarstvo i ostakljenje kao i za mnoge materijale koji se ne pojavljuju u prirodi. Klasična keramika ili klasično razumijevanje keramike je uglavnom kao tvrd, krhak izolatorski materijal. U modernu keramiku ubrajaju se neki vrlo žilavi materijali i materijali koji obuhvaćaju široki raspon mehaničkih, toplinskih, električnih, optičkih i magnetskih svojstava. [1]

Tehnička keramika obuhvaća keramičke materijale i proizvode namijenjene za tehničku primjenu. Izuzetno dobra svojstva omogućuju njenu široku primjenu u tehnici. Keramiku je, zahvaljujući njenoj visokoj tvrdoći, moguće primijeniti za obradu čelika i drugih materijala. Zbog svoje visoke tvrdoće i otpornosti na trošenje postala je gotovo savršen materijal za strojne dijelove i industrijska postrojenja gdje se javlja veliko trenje. Nove vrste keramičkih materijala su dimenzijski postojane na visokim temperaturama, pa je zbog toga njihova primjena u autoindustriji za dijelove motora sve izglednija.

Iako keramika ima mnoga izuzetno dobra svojstva, njezinu primjenu u tehnici ponekad ograničava mala žilavost, niska otpornost na toplinski umor i niska vlačna čvrstoća.

Na svojstva keramičkih materijala utječe kemijski sastav i njihova mikrostruktura. Ciljanim stvaranjem određenih mikrostruktura mogu se dobiti keramički materijali određenih mehaničkih i fizikalnih svojstava.

Keramički materijali u pravilu se oblikuju pri sobnoj temperaturi iz sirove mase nakon čega se podvrgavaju postupku sinteriranja, pri visokim temperaturama i tlakovima nakon čega postižu svoja konačna svojstva.

## 2.2. Podjela tehničke keramike

Njemačka keramička industrija dijeli keramiku prema veličini zrna na grubu i finu (sitnozrnatu) keramiku. Gruba keramika ima veličinu zrna od 0,1 mm do 0,2 mm i rabi se u proizvodnji opeka i drugih konvencionalnih vatrostalnih materijala. Fina keramika posjeduje sastavne dijelove mikrostrukture manje od 0,1 mm i u nju se ubraja tehnička keramika, keramika za kuhinjsko posuđe, ukrasna keramika, keramika za sanitarije, zidne i podne pločice, te brusna sredstva na keramičkoj osnovi. Nadalje, tehnička keramika može se podijeliti:

- prema namjeni,
- prema kemijskom sastavu.

Podjela tehničke keramike prema namjeni:

- funkcionalna keramika,
- visokokvalitetna keramika,
- konstrukcijska keramika (inženjerska keramika),
- elektrokeramika,
- rezna keramika,
- biokeramika.

**Funkcionalna keramika** je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste u određenu svrhu (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva).

**Visokokvalitetna keramika** je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva.

**Konstrukcijska keramika (inženjerska keramika)** podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna).

**Elektrokeramika** je visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronici.

**Rezna keramika** je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje).

**Biokeramika** je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini, tj. u ljudskom organizmu (za nadomjeske, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi itd.).

Prema kemijskom sastavu tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe:

- silikatna keramika,
- oksidna keramika,
- neoksidna keramika.

**Silikatna keramika** je najstarija vrsta keramike. U silikatnu keramiku se ubrajaju: tehnički porculan, steatit, kordijerit, mulit. Glavne sirovine iz kojih se dobivaju su glina i kaolin, glinenci i talk (milovka) koji sadrže silicij. Sinteriranjem se dobiva višefazni izradak koji sadrži kristalnu fazu i visok udio staklene faze (> 20 %) čiji je glavni sastojak silicij oksid ( $\text{SiO}_2$ ). Silikatna keramika je bitno jeftinija i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog relativno niskih temperatura sinteriranja, dobre kontrole procesa i velike dostupnosti prirodne sirovine. Za proizvodnju oksidne i neoksidne keramike nužni su skupi sintetički prašci i visoke temperature sinteriranja [2].

Silikatna keramika ima veliku primjenu u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici, u tehnici visokog i niskog napona (izolatori, osigurači, katalizatori i kućišta) kao i u izradi elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda.

Pod pojmom **oksidna keramika** podrazumijeva se uglavnom materijal koji se sastoji od jednokomponentnih metalnih oksida (> 90 %) koji su izgrađeni od jedne kristalne faze [2]. Sirovine koje se koriste za dobivanje oksidne keramike uglavnom su dobivene sintetičkim putem i imaju visok stupanj čistoće. Stoga keramički materijali iz skupine oksidne keramike nemaju udio staklene faze ili je taj udio izuzetno nizak. Pri visokim temperaturama sinteriranja ove vrste keramike

nastaje vrlo ujednačena mikrostruktura. Zahvaljujući ujednačenoj mikrostrukturi oksidna keramika ima izuzetno dobra svojstva.

Primjeri jednokomponentnog sustava oksidne keramike su aluminij oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnezij oksid ( $\text{MgO}$ ), cirkonij oksid ( $\text{ZrO}_2$ ), titan oksid ( $\text{TiO}_2$ ).

Osim jednokomponentnih keramičkih materijala postoje i višekomponentni keramički materijali. Primjeri višekomponentnog sustava oksidne keramike su:

- miješana oksidna keramika (npr. aluminij titanat, olovo cirkonij-titanat),
- kompozitna keramika (npr. aluminij oksid ojačan cirkonij oksidom).

Skupini **neoksidne keramike** pripadaju materijali na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija (ovdje se ne ubrajaju ugljični proizvodi od amornog grafita) [2,3].

Neoksidna keramika je karakterizirana s neobično dobrim svojstvima zbog visoke proporcije kovalentnih veza u karbidnim i nitridnim kristalnim strukturama i upravo te kovalentne veze uzrok su što neoksidna keramika ima zapanjujuće dobre kombinacije svojstava.

Kao i oksidna, tako i neoksidna keramika se proizvodi isključivo od sintetičkih sirovina.

Proces dobivanja neoksidne keramike od sirovine do gotovog proizvoda je puno skuplji nego kod oksidne keramike a uzrok tome je što se kod neoksidne keramike sirovina mora vrlo fino usitniti a proces sinteriranja provesti u atmosferi bez prisutnosti kisika, stoga atmosfera u kojoj se sinterira neoksidna keramika mora biti vakuum ili inertni plin a temperature koje su potrebne pri postupku sinteriranju mogu doseći i 2000 °C.

Najvažniji predstavnici neoksidne keramike jesu: silicij karbid ( $\text{SiC}$ ), silicij nitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), aluminij nitrid ( $\text{AlN}$ ), bor-karbid ( $\text{B}_4\text{C}_3$ ) i dr.

## 2.3. Općenito o silicij karbidnoj keramici (SiC) i vrste SiC keramike

Silicij karbid (SiC) pripada skupini neoksidne keramike i njezin je najvažniji predstavnik s obzirom na izuzetno široku primjenu. Najznačajnija svojstva silicij karbidne keramike su:

- visoka do vrlo visoka čvrstoća,
- korozijska postojanost na izuzetno visokim temperaturama,
- izvanredna mehanička svojstva pri visokim temperaturama,
- otpornost na oksidaciju i do vrlo visokih temperatura primjene,
- vrlo dobra otpornost na promjene temperature,
- mala toplinska rastezljivost,
- vrlo velika toplinska vodljivost,
- velika otpornost na trošenje,
- vrlo visoka tvrdoća,
- poluvodička svojstva.

Prema navedenim svojstvima, silicij karbidna keramika primjenjuje se u slijedećim područjima:

- strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje,
- za gradnju pumpi, armatura i strojeva za papir,
- u gradnji motora i turbina,
- za visokotemperaturnu primjenu poput dijelova u tehnici izgaranja i gradnje peći.

Naznačena tipična svojstva SiC dolaze do jačeg ili slabijeg izražaja kod pojedinih varijanti SiC materijala. Prema vrsti proizvodnog postupka SiC keramike dijele se na keramike s vlastitim ili stranim vezama i na keramike s otvorenom poroznošću ili guste keramike.

### **SiC s otvorenom poroznošću:**

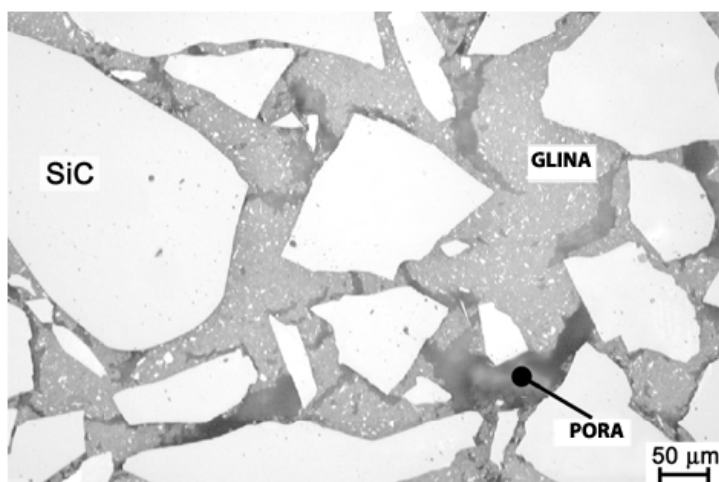
- silicijev karbid povezan silikatima,
- rekristalizirani silicijev karbid (RSIC),
- silicijev karbid povezan nitridom ili oksinitridom (NSIC).

### **Gusti SiC:**

- reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem (SISIC),
- sinterirani silicijev karbid (SSIC),
- vruće (izostatički) prešan silicijev karbid (HPSIC),
- silicijev karbid sinteriran u prisustvu tekuće faze (LPSIC).

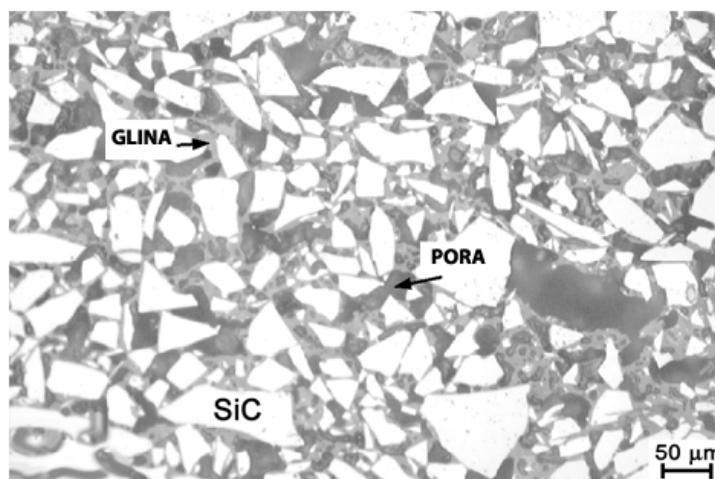
Vrsta i udio vrsta vezanja odlučujući su za karakteristična svojstva SiC keramika.

**Silicijev karbid vezan silikatima** proizvodi se od krupnih i srednje velikih SiC zrna koje se peku u atmosferi s 5 % do 15 % alumino-silikatne vezivne matrice. Udio SiC daje ovoj keramici vrlo dobru otpornost na promjene temperature što je karakteristično za SiC. Čvrstoća, otpornost na koroziju i ponajprije svojstva na visokim temperaturama određena su silikatnom vezivnom matricom te su zbog toga ta svojstva slabija nego kod neoksidno povezanih SiC keramika. Pri vrlo visokim temperaturama silikatna vezivna matrica počinje mekšati, te pod opterećenjem dolazi do deformiranja materijala. Prednost ove vrste keramike je usporedivo manji trošak proizvodnje. Primjer primjene ovog materijala su kalupi u proizvodnji porculanskih tanjura. [2]



*Slika 1. Mikrostruktura gruboznatog silicijeva karbida povezanog silikatima [2]*

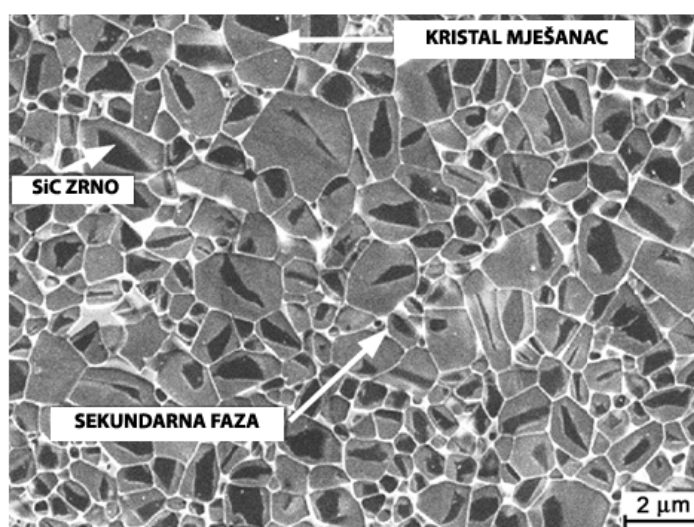




*Slika 2. Mikrostruktura sitnozrnatog silicijeva karbida povezanog silikatima [2]*

**Silicijev karbid sinteriran u prisustvu tekuće faze (LPSIC)** je neporozni materijal koji sadrži SiC i oksinitridnu SiC miješanu fazu, kao i sekundarnu oksidnu fazu. Materijal se proizvodi od praha silicijeva karbida različitih mješavina oksidnih keramičkih prahova na temelju aluminijskoga oksida. Dijelovi se kompaktiraju postupkom sinteriranja pod tlakom ( 20-30 MPa ) i pri temperaturi višoj od 2000 °C.

Materijal se odlikuje vrlo visokom čvrstoćom i visokom lomnom žilavošću a uzrok tomu je sitnozrnata matrica s veličinom zrna < 2 μm. Ovaj materijal je gotovo neporozan. Prema mehaničkim svojstvima LPSIC se nalazi između SSIC i visokočvrstog Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. [2]

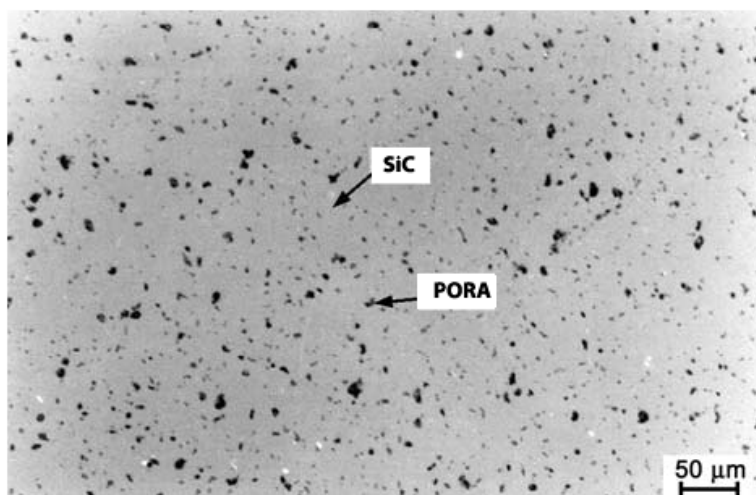


*Slika 3. Mikrostruktura silicijeva karbida sinteriranog u prisustvu tekuće faze [2]*

**Silicijev karbid sinteriran bez tlaka (SSIC)** proizvodi se od fino mljevenog skupog SiC praha. Sinteriranje se provodi pri 2000 do 2200 °C u atmosferi zaštitnog plina. Varijante ovisno o veličini zrna mogu biti sitnozrnate (<5 µm) i grubozrnate s veličinom zrna do 1,5 mm.

U dobra svojstva ovog materijala može se navesti: velika čvrstoća pri visokim temperaturama (1600 °C), korozijska otpornost na kisele i bazične medije i pri vrlo visokim temperaturama, velika otpornost na promjene temperature, velika toplinska vodljivost, velika otpornost na trošenje, tvrdoća bliska dijamantu.

Prema svemu navedenom SSIC se koristi za izuzetno zahtjevne primjene, npr. klizni brtveni prsteni u pumpama za lužine, sapnice plamenika izložene visokim temperaturama. [2]



*Slika 4. Mikrostruktura SSIC [2]*



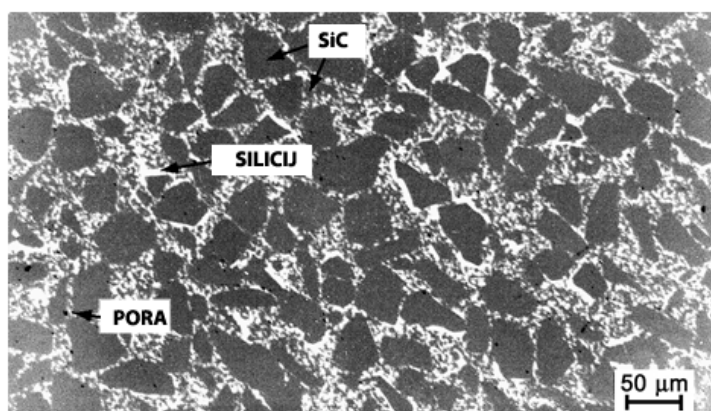
*Slika 5. Mikrostruktura gruboznatog SSIC [2]*

**Vruće prešan silicijev karbid (HPSIC) i vruće izostatički prešan silicijev karbid (HIPSIC)** u usporedbi sa SSIC sinteriranom bez tlaka, pokazuju nešto bolja mehanička svojstva. HPSIC i HIPSIC zbog dodatnog djelovanja tlaka do oko 200 Mpa tijekom procesa sinteriranja su gotovo bez poroznosti. Ovim tehnikama vrućeg prešanja ograničena je izrada na relativno jednostavne geometrije. Neoksidne keramike HPSIC i HIPSIC primjenjuju se u područjima gdje su zahtjevi izuzetno veliki. [2]

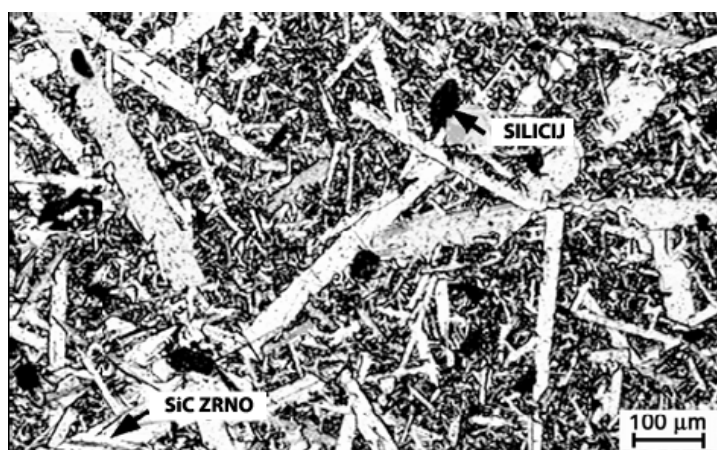
**Reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem (SISIC)** sastoji se od oko 85 % do 94 % SiC i od 15 % do 6 % metalnog silicija (Si). SISIC praktički nema zaostale poroznosti a uzrok tome je da se u izradak od silicijeva karbida i ugljika infiltrira metalni silicij. Reakcijom između tekućeg, odnosno plinovitog silicija i ugljika nastaje SiC matrica a zaostale pore se ispunjavaju metalnim silicijem. Prednost kod ovog postupka siliciranja je da ne dolazi do skupljanja i na taj način mogu se proizvoditi izuzetno veliki dijelovi s preciznim dimenzijama.

Područje primjene SISIC je do 1380 °C zbog tališta metalnog silicija. Karakteristika SISIC je vrlo velika čvrstoća, otpornost na koroziju i trošenje te iznimna otpornost na promjenu temperature.

SISIC se koristi za izradu visoko opterećenih pomoćnih dijelova u toplinskoj obradi (grede, valjci, potpornji, itd.) i za različite dijelove plamenika za direktno ili indirektno izgaranje (plamene cijevi, rekuperatori, cijevi za zračenje). [2]

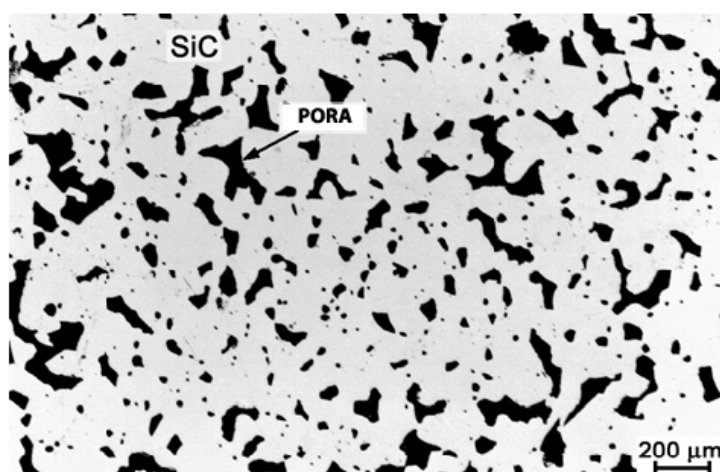


*Slika 6. Mikrostruktura SISIC [2]*



*Slika 7. Grubozrnati SiSiC [2]*

**Rekristalizirani silicijev karbid (RSiC)** je čisti SiC materijal s otvorenom poroznošću od 11 % do 15 %. RSiC keramika peče se pri 2300 do 2500 °C pri čemu dolazi do pretvorbe smjese sitnijih i krupnijih SiC zrna u kompaktnu SiC matricu bez pojave skupljanja. RSiC zbog otvorene poroznosti ima manju čvrstoću od neporozne SiC keramike. Zbog otvorene poroznosti ovaj materijal nije trajnije otporan na koroziju. Maksimalna temperatura primjene RSiC je do 1650 °C a primjenjuje se za izradu visoko opterećenih pomoćnih nosivih elemenata u postupku pečenja (grede, valjci, ploče, itd.), npr. u proizvodnji porculana. [2]

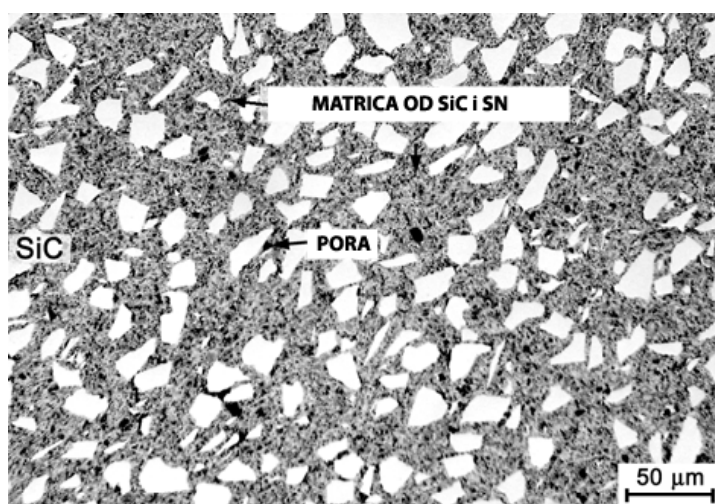


*Slika 8. Mikrostruktura RSiC [2]*

**Silicijev karbid povezan nitridom (NSIC)** je kao i RSIC materijal s otvorenom poroznošću od 10 do 15 %. NSIC je keramika koja se pri proizvodnji ne skuplja jer se oblikovani izradci od SiC zrna i silicijeva metalnog praha nitiraju u dušičnoj atmosferi pri temperaturi od 1400 °C. Pri tome se početni metalni silicijev prah pretvara u  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i stvara vezivnu matricu za SiC zrna. Nakon toga se materijal izlaže oksidirajućoj atmosferi iznad 1200 °C i to uzrokuje nastajanje tanke zaštitne oksidacijske prevlake u obliku staklenog sloja.

NSIC materijali imaju bolju otpornost na oksidaciju od RSIC materijala zbog manje veličine pora a također imaju i bolju izdržljivost površine.

NSIC materijali koriste se za izradu visoko opterećenih dijelova u postupku pečenja pri visokim temperaturama do 1500 °C. [2]



*Slika 9. Mikrostruktura NSIC [2]*

## 2.4. Postupci proizvodnje keramike

Na slici 10 prikazani su elementi koji u procesu proizvodnje utječu na mikrostrukturu a time i na svojstva keramičkog materijala [2].



*Slika 10. Utjecajni elementi na mikrostrukturu (svojstva) keramike [2]*

U procesu proizvodnje prah, oblikovanje i proces sinteriranja određuju mikrostrukturu keramičkih materijala a time i njihova svojstva.

#### **2.4.1. Sirovine i aditivi**

Tehnička keramika dobiva se od čistih prirodnih minerala (oksida, nitrida, borida, karbida...) ili kemijskom sintezom elemenata kisika, dušika, ugljika, bora i silicija s metalima, na primjer: aluminijem, cirkonijem, titanom i njihovim legurama [3]. Pri tome su važna sljedeća svojstva:

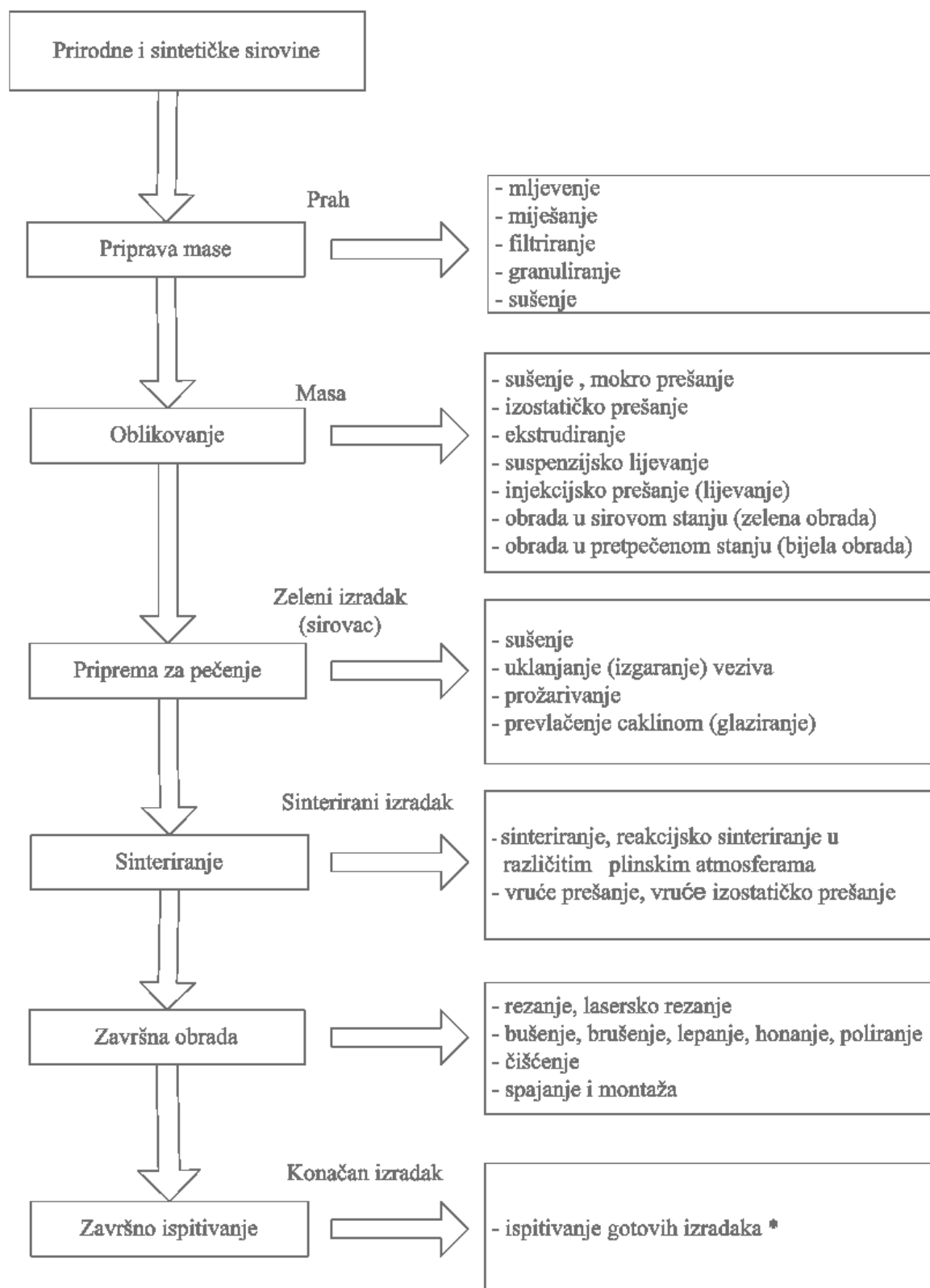
- vrsta sirovine,
- čistoća,
- veličina zrna (slika 4 i 5),
- specifična površina,
- vrsta i količina pomoćnih sredstava (aditiva).

Pomoćna sredstva (aditivi) su:

- pomoćna sredstva za oblikovanje (uglavnom organske tvari):
  - sredstva za tečenje,
  - plastifikatori,
  - očvršćivači.
- pomoćna sredstva za sinteriranje (anorganske tvari – npr. MgO).

Tijek proizvodnje keramičkih materijala prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2]



\* - po specifičnim zahtjevima kupaca

### 2.4.2. Priprava mase za oblikovanje

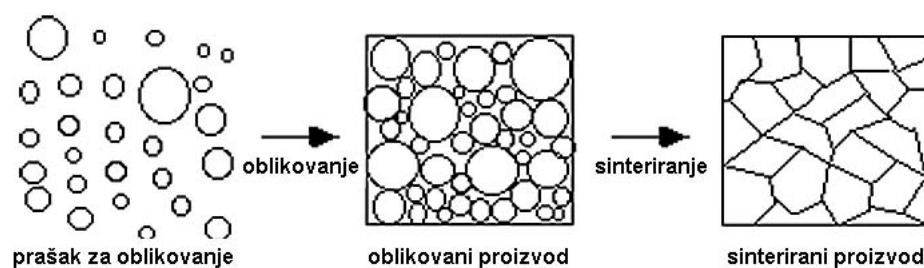
Prva faza u proizvodnji keramičkih materijala je priprema mase za oblikovanje. Pri proizvodnji keramike može se koristiti već pripremljena masa za oblikovanje ili se masa priprema iz sirovine i aditiva.

I u jednom i u drugom slučaju ovisno o daljnjem postupku oblikovanja masa može biti pripremljena u sljedećim oblicima:

- u obliku suspenzije za lijevanje,
- u obliku praha za prešanje,
- u obliku keramičkog tijesta za ekstrudiranje.

### 2.4.3. Oblikovanje

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje mase čime se dobiva dovoljna čvrstoća i oblik koji omogućuju daljnju obradu (slika 11). Pri postupcima oblikovanja važno je da se dobiju sirovci koji imaju jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku. Ako bi prilikom oblikovanja dobili sirovce koji imaju različitu gustoću, postupkom pečenja (sinteriranja) pojaviti će se zaostala naprezanje i doći će do deformacije [2]. Izbor postupka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se pred njega postavljaju.



*Slika 11. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje) [4]*

Postupci oblikovanja keramike mogu se podijeliti u nekoliko osnovnih skupina prema udjelu vode:

- prešanje (mokro i vlažno) – ugušćivanje oblikovane mase praha (granula), vlažnost 0-15%,

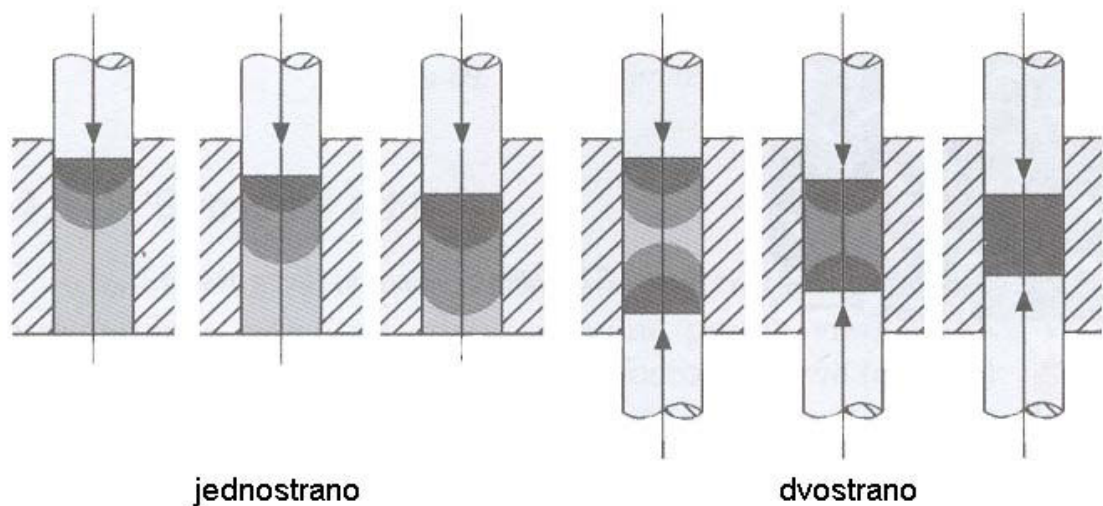


- plastično oblikovanje (ekstrudiranje i injekcijsko prešanje), vlažnost 15–25 %,
- lijevanje (suspenzijsko lijevanje, tlačno lijevanje i lijevanje folija), vlažnost > 25 %.

### **2.4.3.1. Prešanje**

#### **Suho prešanje**

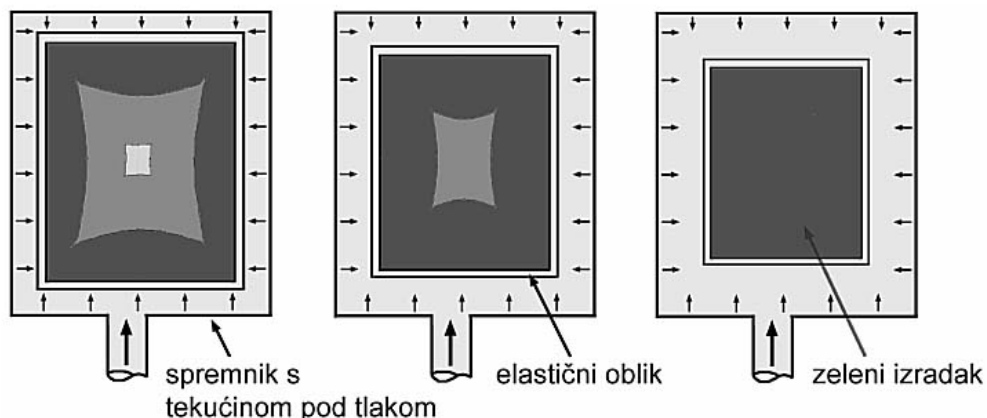
Suho prešanje koristi se uglavnom za izradu velikih oblika točno određenih dimenzija. Pri suhom prešanju sipljiv prah se zgušnjuje u čeličnom kalupu koji ima oblik izratka. Slika 12 prikazuje jednostrani i dvostrani postupak suhog prešanja. Dvostruko prešanje je povoljnije, jer je područje zgušnjavanja jednoliko raspoređeno, kako se to može vidjeti na slici (siva područja).



*Slika 12. Suho prešanje [2]*

#### **Izostatičko prešanje**

Izostatičko prešanje, (slika 13), koristi se za dobivanje sirovaca jednostavnijih oblika koji su pogodni za daljnju preradu u sirovom stanju. Ovo oblikovanje koristi se za izradu raznih prototipova i maloserijskih proizvoda.



*Slika 13. Izostatičko prešanje s područjima različitog zgušnjavanja [2]*

Izradu određenih proizvoda moguće je potpuno automatizirati (svječice, kugle za mljevenje, manji klipovi, sapnice za zavarivanje).

### ***Mokro / vlažno prešanje***

Mase sa vlažnošću od 10 % do 15 % pod utjecajem jednoosnih tlačnih opterećenja postaju tekuće i postižu ravnomjerno zgušnjavanje. Stupanj zgušnjavanja tih masa je s druge strane ograničen jer mogu podnijeti ograničena tlačna opterećenja. Njihov stupanj zgušnjavanja je manji nego u slučaju suhog prešanja. I ovdje se prije sinteriranja prešani dijelovi moraju sušiti.

Ovaj postupak prešanja koristi se pri izradi izradaka složenijeg oblika, npr. s navojima, utorima, bočnim rupama i sl.

### ***2.4.3.2. Plastično oblikovanje***

#### ***Ekstrudiranje***

Kod ekstrudiranja homogena masa se preša kroz odgovarajuće kalupe (matrice). Ovim postupkom mogu se posebno dobro proizvoditi razne osovine i cijevi.

#### ***Injekcijsko prešanje***

Prikladno je za masovnu izradu složenijih dijelova.

### **2.4.3.3. Lijevanje**

#### ***Lijevanje suspenzije***

Pri lijevanju suspenzije keramička masa ulijeva se u gipsane kalupe. Metoda je jednostavna i koristi se za proizvodnju složenih dijelova i prototipova.

#### ***Lijevanje folija***

Keramičke suspenzije s različitim dodacima lijevaju se na čelične beskonačne trake. U smjeru suprotnom od kretanja trake struji vrući zrak koji suši masu. Na kraju trake dobiva se fleksibilna folija. Ovim postupkom mogu se proizvesti keramički dijelovi debljine 0,25 do 1,0 mm.

### **2.4.4. Sinteriranje (pečenje)**

Nakon postupaka oblikovanja kao što su lijevanje, plastično oblikovanje i prešanje proizvedeni sirovci, osim smjese keramičkog praha i aditiva, u pravilu sadrže i vlagu, i uglavnom organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i vezanje, kao i druge pomoćne tvari.

Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovaca prije sinteriranja.

Budući da oblikovana masa sadrži vodu prvi postupak je uklanjanje vode sušenjem. U oblikovanoj vlažnoj masi sve su čestice okružene vodenim filmom, a uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, te dolazi do smanjivanja volumena, što se naziva skupljanje zbog sušenja.

Što je veći sadržaj vlage u sirovcu skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja.

Sušenje se mora provoditi polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izradcima jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojava pukotina.

Iza sušenja slijedi uklanjanje preostalih sredstava za plastificiranje i očvršćivanje kao i ostalih organskih aditiva. To se obavlja uz određeno vrijeme, temperaturu, tlak i atmosferu.

Neki keramički materijali prije sinteriranja se podvrgavaju procesu prožarivanja (pretpečenja). Prožarivanje se obavlja uz malu brzinu skupljanja čime

se povećava čvrstoća. Uzorci dobiveni nakon prožarivanja imaju bolja mehanička svojstva od sirovca, a lošija od sinteriranog materijala što omogućuje lakšu strojnu obradu.

Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem) budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica. Sinteriranje je spajanje čestica pri visokoj temperaturi (slika 14) pri čemu se smanjuje poroznost i volumen keramičkih materijala (tzv. skupljanje zbog pečenja). Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale (tablica 2). Uslijed toga procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala.

*Tablica 2. Skupljanje nekih keramičkih materijala [2]*

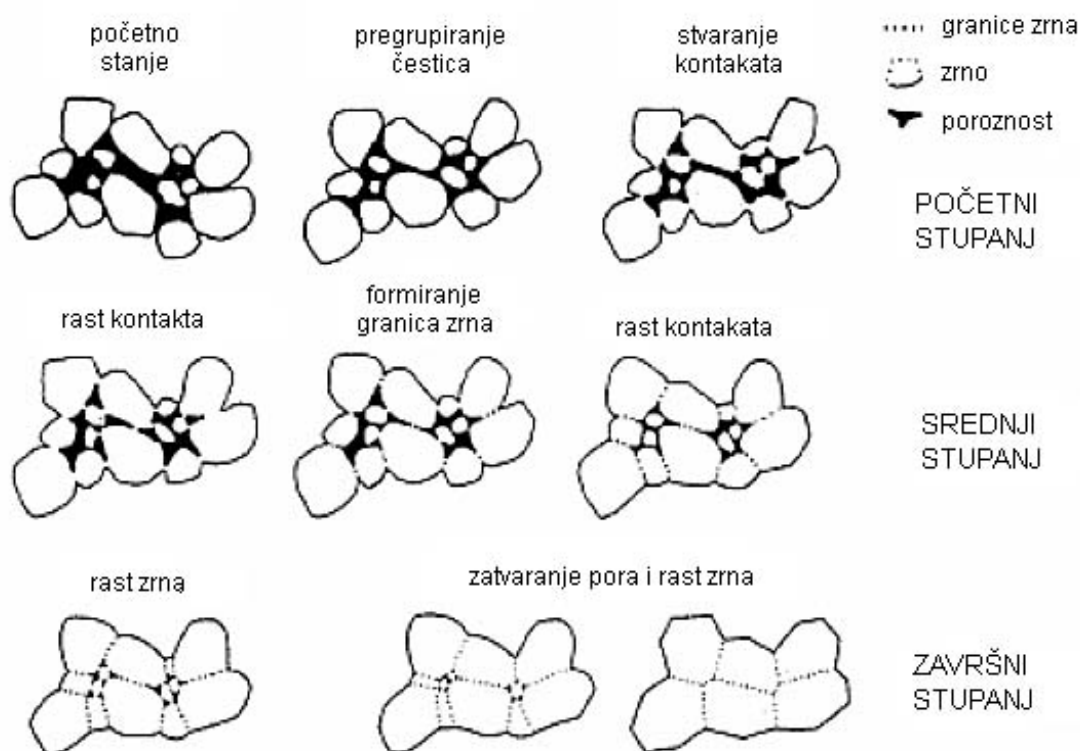
Materijal	Skupljanje, S
SISIC / RSIC*	~ 0%
SSIC**	18 – 20%
Porozni kordijerit	~ 3%
Porculan od glinice	~ 13 – 16%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	cca. 18%
$\text{ZrO}_2$	~ 25%

\* SISIC – reakcijski povezan silicijev karbid s infiltriranim silicijem

\* RSIC – rekristalizirani silicijev karbid

\*\* SSIC – silicijev karbid sinteriran bez tlaka

Sinteriranje se definira kao proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri kojima se smanjuje poroznost isprešanog praha uz istovremeno skupljanje otpreska i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja.



Slika 14. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [2]

Sinteriranje se provodi na visokim temperaturama (tablica 3) određeno vrijeme u plinskoj ili električnoj peći uz postepeno grijanje i hlađenje u odgovarajućoj atmosferi.

Tablica 3. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [2].

Keramika	Temperatura sinteriranja, [°C]
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350 – 1400
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1600 – 1800
RSIC	2300 – 2500
SSIC	oko 1900
$\text{Si}_3\text{N}_4$	oko 1700

Temperature sinteriranja su ispod temperatura tališta (cca.  $2/3 T_t$ ), tako da je izradak još u krutom stanju ali je olakšana difuzija atoma. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem „vrata“ na mjestu kontakta. [4]

Proizvodi od oksidne keramike s visokim stupnjem čistoće sinteriraju se reakcijama u čvrstom stanju (suho sinteriranje).

U nekim stadijima sinteriranja može se javiti i talina. Općenito procesi pri sinteriranju keramičkih izradaka su vrlo kompleksni i odvijaju se različito brzo, ovisno o čistoći sirovina, veličini zrna, gustoći i atmosferi.

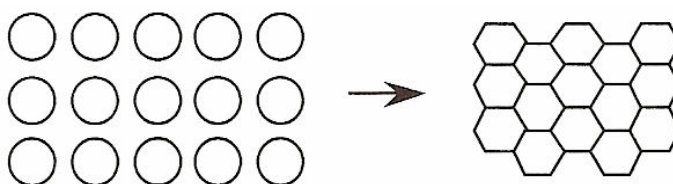
Prema broju komponenata i prisutnih faza sinteriranje može biti:

sinteriranje jednokomponentnih sustava,

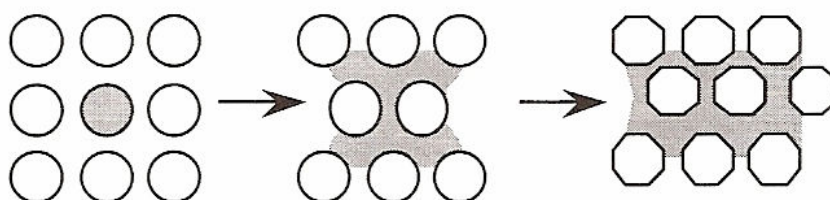
sinteriranje višekomponentnih sustava,

suho sinteriranje (slika 15)

mokro sinteriranje (slika 16).



*Slika 15. Suho sinteriranje [4]*



*Slika 16. Mokro sinteriranje [4]*

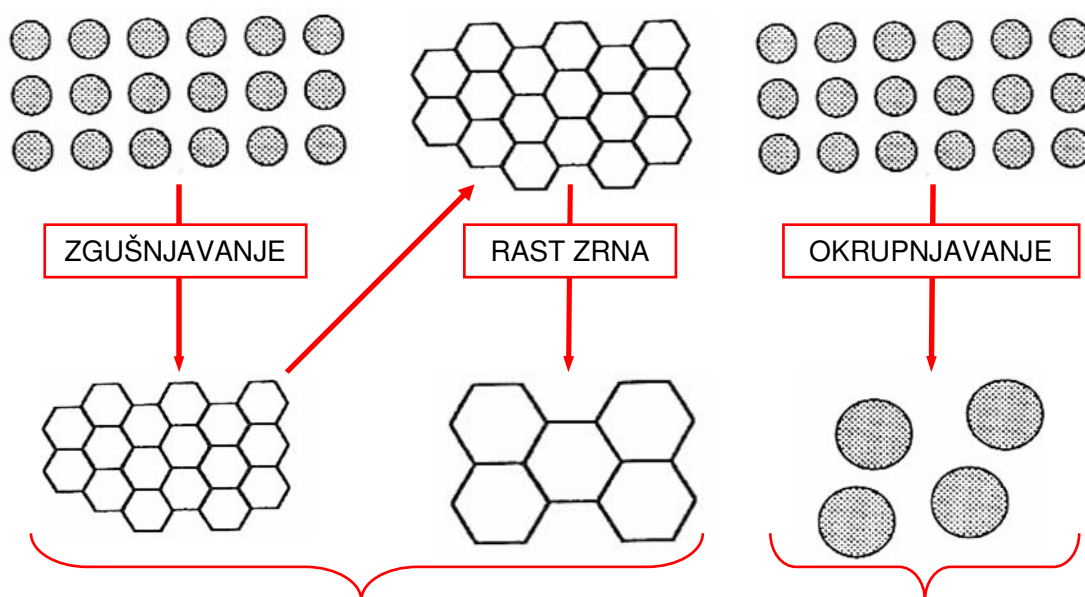
### **Suho sinteriranje**

Pokretačka sila tijekom suhog sinteriranja je redukcija površinske energije. Smanjenje površinske energije može se postići na dva načina [4]:

- redukcijom na ukupnoj površini porastom prosječne veličine zrna, što vodi procesu OKRUPNJAVANJA

- i/ili uklanjanjem sučelja kruto/plinovito i stvaranjem granica zrna iz čega slijedi rast zrna što vodi procesu ZGUŠNJAVANJA (slika 17).

Obično su oba mehanizma u kompeticiji. Ako je proces zgušnjavanja dominantniji, pore će postajati manje i s vremenom će nestati i rezultat će kompaktnim skupljanjem. Ako je proces okrupnjavanja brži, s vremenom će i pore i zrna postati veće (slika 18).



- a) ZGUŠNJAVANJE nakon toga slijedi RAST ZRNA      b) OKRUPNJAVANJEM rastu velika zrna na račun malih.

*Slika 17. Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje[4].*

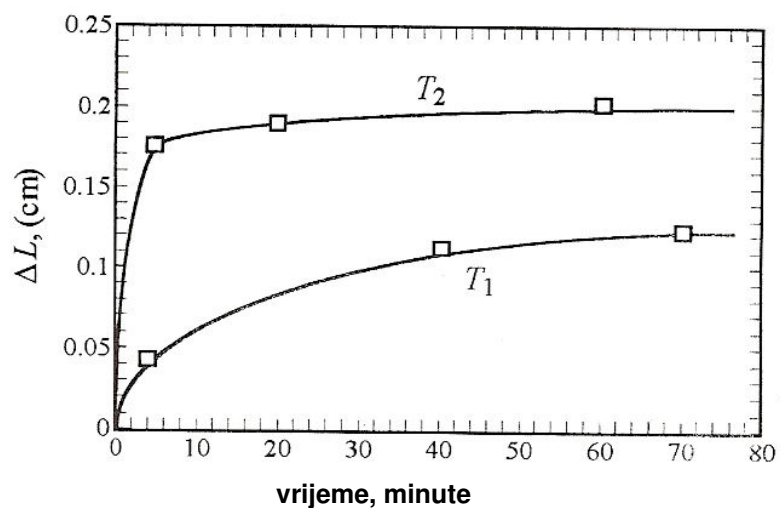
Da bi se razumjela zbivanja tijekom procesa sinteriranja potrebno je mjeriti skupljanje, veličinu zrna i pora u ovisnosti o varijablama sinteriranja (kao što su: vrijeme, temperatura i početna veličina čestica). Ako je skupljanje oblikovanog uzorka jednoliko, gustoća će mu rasti s vremenom.

Najbolji način određivanja skupljanja (zgušnjavanja) je mjerenje gustoće sinteriranog uzorka (najčešće se prikazuje kao postotak teoretske gustoće) u ovisnosti o vremenu sinteriranja ili mjerenjem promjene dimenzije.

Mjerenje dimenzije se najčešće provode dilatometrom. Duljina oblikovanog uzorka mjeri se ovisno o vremenu pri određenoj temperaturi. Krivulje skupljanja za dvije različite temperature  $T_2 > T_1$  prikazane su na slici 19.



Slika 18. Ovisnost vremenskog razvoja zrna i pora: okrupnjavanje vodi k povećanju i zrna i pora, dok zgušnjavanje uklanja pore[4]



Slika 19. Krivulja osnovnog skupljanja za vrijeme sinteriranja ovisno o temperaturi,  $T_2 > T_1$  [4]



## 2.5. Svojstva tehničke keramike

Zbog specifičnih svojstava keramičkih materijala koja često nisu dostižna ostalim materijalima (tablica 4) keramički proizvodi imaju široku primjenu.

Tablica 4. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera [2]

	Keramika	Metal	Polimeri
Tvrdoća	↑	↓	↓
Modul elastičnosti	↑	↑	↓
Otpornost na visoke temperature	↑	↓	↓
Toplinska rastezljivost	↓	↑	↑
Duktilnost	↓	↑	↑
Otpornost na koroziju	↑	↓	↓
Otpornost na trošenje	↑	↓	↓
Električna vodljivost	↓	↑	↓
Gustoća	↓	↑	↓
Toplinska vodljivost	↓	↑	↓

↑ Tendencija k višim vrijednostima      ↓ Tendencija k nižim vrijednostima

Dobra svojstva tehničke keramike su:

- visoka tvrdoća,
- visoka čvrstoća,
- visoke dopuštene temperaturne primjene,
- stabilnost oblika (specifična krutost),
- korozijska postojanost, otpornost na kemijske utjecaje bilo koje vrste,
- otpornost na atmosferilije,
- otpornost na trošenje,
- vrlo dobra električna izolacijska svojstva,
- dielektrična i feroelektrična svojstva,
- mala gustoća,
- mala i velika toplinska vodljivost.

Nedostaci tehničke keramike općenito su:

- mala žilavost – visoka krhkost,
- niska otpornost toplinskom umoru (šoku),
- niska vlačna čvrstoća,
- velika rasipanja vrijednosti za svojstva,
- visoki troškovi sirovina i postupaka oblikovanja.

U odnosu na metalne materijale, tehnička keramika posjeduje sljedeća svojstva:

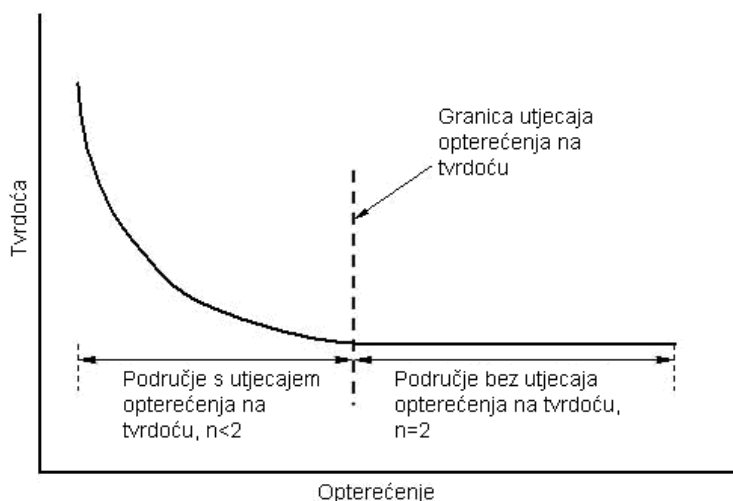
- viša tvrdoća, posebno na povišenim temperaturama,
- viša tlačna i savojna čvrstoća, posebno na povišenim temperaturama,
- otpornost puzanju,
- viši modul elastičnosti - krutost,
- niža toplinska i električna provodnost - bolja izolacijska svojstva,
- visoka otpornost trošenju,
- visoka kemijska postojanost prema različitim medijima,
- niska gustoća,
- niža toplinska rastezljivost,
- dugoročnija, sigurna opskrba sirovinama.

Već prema sastavu i pripravi sirovine, kao i prema načinu oblikovanja i vrsti pečenja, svojstva pojedinih proizvoda mogu se u velikoj mjeri prilagoditi predviđenoj namjeni.

## **2.6. Tvrdoća keramike**

Istraživanja brojnih autora potvrđuju da tvrdoća obično ovisi o opterećenju. Pri malim opterećenjima tvrdoća se smanjuje [5 – 10] ili povećava [11] porastom opterećenja. Kod nekih materijala tvrdoća (prividna) smanjuje se porastom opterećenja (normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću) dok kod se kod nekih materijala tvrdoća povećava s opterećenjem (obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću) [5, 11]. Utjecaj opterećenja na tvrdoću je shematski prikazan na slici 20. Pri vrlo malim opterećenjima prividna tvrdoća je funkcija primijenjenog opterećenja, dok pri visokim opterećenjima (područje bez utjecaja opterećenja na

tvrdću) tvrdoća ima konstantnu vrijednost. Prema literaturnim podacima tvrdoća koja ne ovisi o opterećenju odnosi se na "stvarnu" tvrdoću. Utjecaj opterećenja na tvrdoću zamijećen je kod metalnih materijala, anorganskog stakla i keramičkih materijala (monokristali i polikristali) i kod polimernih materijala.



*Slika 20. Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću.*

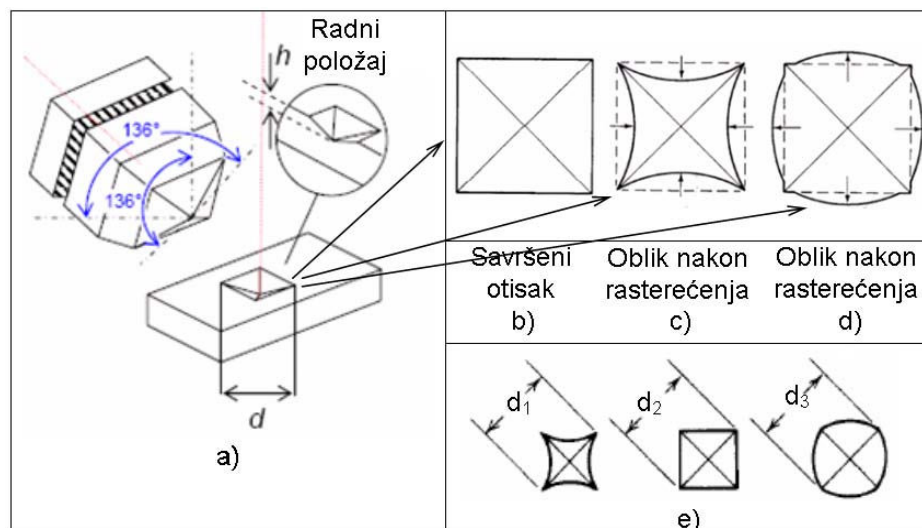
Postoji nekoliko objašnjenja o porijeklu utjecaja opterećenja na tvrdoću. Najuobičajenije tumačenje odnosi se na objašnjenju pogrešaka koje proizlaze iz omjera elastične i plastične deformacije tijekom formiranja otiska; kočenje gibanja dislokacija, granice zrna, kao i elastičnih pomaka nakon rasterećenja; otvrdnjavanje tijekom utiskivanja; optička rezolucija leća objektiva koje se koriste; pojava zaostalih napetosti na površini uzorka nastalih uslijed brušenja i poliranja površine uzorka prije mjerenja tvrdoće, itd. [12, 13].

U svrhu kvantitativnog određivanja ovisnosti primijenjenog opterećenja ( $F$ ) i veličine otiska nakon rasterećenja ( $d$ ) predloženo je nekoliko matematičkih modela [5 – 13]:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka.

Za određivanje tvrdoće keramičkih materijala koristi se metoda po Vickersu ili po Knoopu [1, 14, 15, 16]. Određivanje tvrdoće metodom po Vickersu temelji se na mjerenju veličine otiska koji je nastao nakon utiskivanja dijamantnog

penetratora određenim opterećenjem na ispoliranu površinu uzorka. Penetrator je istostrana četverostrana piramida s kutom između stranica od 136°. Utiskivanjem penetratora u materijalu ostaje otisak oblika piramide.



*Slika 21. Shematski prikaz Vickersovog penetratora i mogućih izgleda otisaka nakon rasterećenja [16]*

Otisak koji ostavi Vickersova piramida nije uvijek savršenog oblika (slika 21b), nego dolazi do iskrivljenja uslijed elastičnog efekta. Na slici 21 c) prikazan je oblik otiska nakon rasterećenja koji se deformirao uslijed elastičnog povrata materijala oko ravnih površina penetratora (dolazi do smanjivanja (skupljanja) površine otiska), a na slici 21 d) vidi se deformacija otiska uslijed proširenja površina (povećanje površine otiska) oko ravnih površina penetratora. Utjecaj elastične deformacije na veličinu otiska prikazuje slika 21 e) na kojoj su shematski prikazana tri otiska jednakih dijagonala, ali različitih površina ( $d_1 = d_2 = d_3$ ;  $A_1 < A_2 < A_3$ )

Tvrdoća se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \frac{F}{S} \quad (1)$$

gdje je:

$F$  – primijenjena sila

$S$  – površina šuplje piramide nastale u materijalu.

Pomoću mjernog mikroskopa mjere se dijagonale ( $d_1$ ,  $d_2$ ) baze piramide otisnute u materijalu, a tvrdoća se određuje iz jednadžbe:

$$HV = \alpha \cdot \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

gdje je:

$F$  – primijenjena sila u njutnima (N),

$d$  – srednja vrijednost dijagonala baze piramide u mm,  $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ ,

$\alpha = 0,1891$  za Vickersov penetrator.

Meyerov zakon je jednostavni empirijski zakon koji opisuje povezanost između primijenjene sile  $F$  i veličine otiska  $d$  kojeg ostavi Vickersova piramida otisnutog u materijal . [16]

Meyerova jednadžba glasi:

$$F = k \cdot d^n \quad (3)$$

gdje je:

$F$  – primijenjena sila u njutnima (N),

$k$  – konstanta materijala,

$d$  – srednja vrijednost dijagonala baze piramide u mm,  $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ ,

$n$  – Meyerov indeks.

Kombinirajući jednadžbu (2) i (3) dolazi se do jednadžbe (4) :

$$H_V = B \cdot d^{(n-2)} \quad (4)$$

iz koje je vidljivo da ako je Meyerov indeks  $n < 2$  tada tvrdoća ovisi o primijenjenom opterećenju a ako je  $n = 2$  onda primijenjeno opterećenje nema utjecaja na izmjerenu tvrdoću a to se može vidjeti i na slici 20. [13]

## 2.7. Lomna žilavost keramike

Brojni objavljeni radovi [1, 14, 17-26] upućuju na povezanost duljine pukotina nakon utiskivanja penetratora pri određivanju tvrdoće i vrijednosti lomne žilavosti. Tako su duljine pukotina koje nastaju iz vrhova otiska kada se Vickersov penetrator utiskuje na ravnu ispoliranu površinu keramičkog materijala, obrnuto proporcionalne sa vrijednostima žilavosti materijala. Mjerenjem duljina pukotina moguće je odrediti lomnu žilavost ( $K_{IC}$ ) računskim putem. Ukoliko se želi određivati žilavost nakon određivanja tvrdoće po Vickersu, ova metoda ima prednost u odnosu na metodu po Knoopu zato što penetrator ostavlja dublje otiske iz čijih vrhova se šire pukotine.

Za određivanje lomne žilavosti keramike ( $K_{IC}$ ) nakon određivanja tvrdoće po Vickersu mogu se koristiti sljedeći modeli:

- model po Anstisu,
- model po Casellasu,
- model po Niihari.

### Model po Anstisu:

Određivanje žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotina te primijenjenom opterećenju. Anstis [19, 25] je predložio sljedeći izraz za određivanje lomne žilavosti:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}} \quad (5)$$

gdje je:

$K_{IC}$  – lomna žilavost u  $MPa \cdot \sqrt{m}$

$F$  – opterećenje u njutnima (N),

$c$  – duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine mjerena u metrima,

$E$  – je Youngov modul elastičnosti u GPa,

$H$  – tvrdoća po Vickersu mjerena u GPa.,  $H = 0,0098067 \cdot HV$ .

### Model po Casellasu:

Određivanje žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Casellasu ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotine te primijenjenom opterećenju.

Izraz za određivanje lomne žilavosti po Casellasu [22, 23]:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}} \quad (6)$$

gdje je:

$K_{IC}$  – lomna žilavost u  $MPa \cdot \sqrt{m}$ ,

$F$  – opterećenje u njutnima (N),

$c$  – duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine mjerena u metrima,

$E$  – Youngov modul elastičnosti u GPa,

$H$  – tvrdoća po Vickersu mjerena u GPa.  $H = 0,0098067 \cdot HV$ .

### Model po Niihari

Određivanje žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Niihari ovisi o modulu elastičnosti materijala, primijenjenom opterećenju, duljini Vickersovog otiska, duljini pukotine.

Izraz za određivanje lomne žilavosti po Niihari [18]:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot E^{0,4} \cdot F^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot (c' / a)^{-1,5} \quad (7)$$

gdje je:

$K_{IC}$  – lomna žilavost u  $MPa \cdot \sqrt{m}$ ,

$E$  – Youngov modul elastičnosti u GPa,

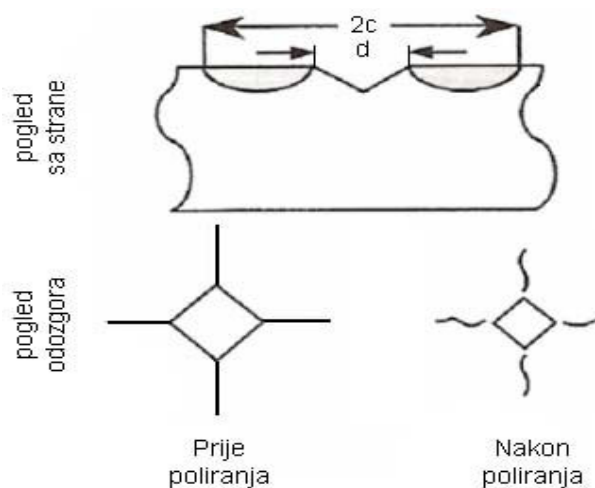
$F$  – opterećenje u kilogramima (Kg),

$a$  – duljina pukotine od centra otiska do vrha pukotine mjerena u metrima u  $\mu\text{m}$ ,

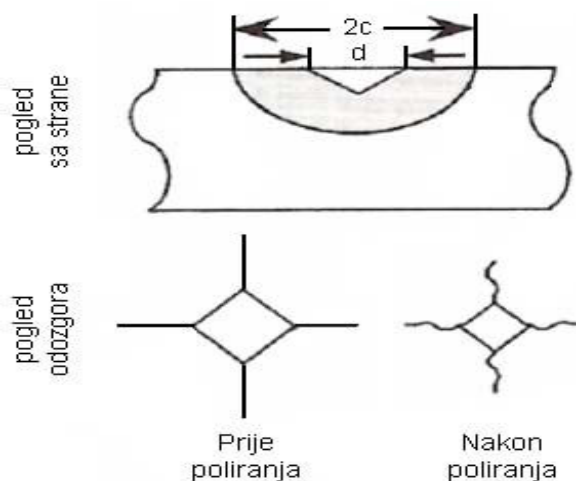
$c'$  – pola duljine pukotine u  $\mu\text{m}$ .

### **Pukotine**

Pogled na poprečni presjek i pogled odozgor na dva najčešća tipa pukotina prikazan je na slici 22 i 23. Pri niskim opterećenjima češće nastaju Palmqvist pukotine (slika 22), dok pri visokim opterećenjima nastaju medijan pukotine (slika 23). Jednostavan način na koji možemo razlikovati ta dva tipa širenja pukotina je uklanjanje površinskih slojeva poliranjem, pri čemu će medijan pukotina uvijek ostati povezana sa vrhom otiska, dok će se palmqvist pukotina odvojiti, kao što je prikazano na slici 23 [1, 7].



*Slika 22. Palmqvist pukotina [7]*



*Slika 23. Medijan pukotina [7]*



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Sva ispitivanja su provedena na uzorku silicij karbidne keramike (SiC) iz tvrtke Applied Ceramics, Inc., Fremont, Kalifornija, SAD. Prema deklaraciji tvrtke Applied Ceramics ispitivana silicij karbidna keramika ima sljedeća svojstva:

- boja: crna,
- gustoća: 3,00-3,20 g/cm<sup>3</sup>,
- savojna čvrstoća pri sobnoj temperaturi: 375-634 MPa,
- tlačna čvrstoća: pri sobnoj temperaturi: 7125-2500 MPa,
- tvrdoća 23,0-28,5 GPa,
- maksimalna temperatura uporabe: do 1400 °C,
- otpornost na toplinske šokove ( $\Delta T$ , °C): 300-500 [27].

#### 3.1. Priprema uzorka SiC keramike za određivanje tvrdoće i lomne žilavosti

##### A) Zalijevanje uzoraka

Masa za zalijevanje uzorka je "Duro Fix – 2 Kit", dok je vrijeme skrućivanja otprilike 9 – 11 min. Prije zalijevanja uzorka masa se miješa približno 1 min i nakon skrućivanja, odnosno vađenja iz kalupa, slijedi pranje u vodi.

##### B) Brušenje

Prvi dio brušenja sastoji se od dva koraka, odnosno dvaju dijamantnih brusnih ploča različitih granulacija i to:

- grit 220 – 65  $\mu\text{m}$ ,
- grit 600 – 20  $\mu\text{m}$ .

Broj okretaja brusnih ploča je približno 300 okretaja u minuti.

Prije stavljanja uzorka na ploču, ploča se prvo navlaži, a zatim se uključi vrtnja i brusi dok se ne dobije željena ravnina. Nakon završene jedne faze

brušenja, skinuti uzorak se ispiru u vodi uz mali dodatak deterdženta za posuđe i zatim slijedi sljedeća faza brušenja na isti način.

Potom slijedi brušenje brusnim papirom (SiC) finoće 1200, 2400 i 4000 gdje trajanje brušenja po jednom brusnom papiru iznosi oko 1 min. Jednim papirom mogu se brusiti najviše dva uzorka.

Poslije druge faze brušenja slijedi poliranje.

### **C) Poliranje**

#### **1. Stupanj:**

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 6  $\mu\text{m}$ ,
- Podloga DP-Mol,
- Lubrikant BLUE,
- Vrijeme do 5 minuta ovisno o veličini uzorka.

#### **2. Stupanj:**

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 3  $\mu\text{m}$ ,
- Podloga, lubrikant i vrijeme isto kao u prvom stupnju.

#### **3. Stupanj:**

Ovaj stupanj provodi se po potrebi jer je uzorak dovoljno dobar i sa drugim stupnjem, tj. poliranjem dijamantnom pastom sa veličinom dijamantnih čestica do 3  $\mu\text{m}$ .

- Poliranje dijamantnom pastom veličine čestica dijamanta od 1  $\mu\text{m}$ ,
- Podloga OP Chem,
- Vrijeme je od 2 do 5 minuta.

Napomena: poslije svakog stupnja potrebno je uzorak dobro oprati vodom i deterdžentom.

Na poliranom uzorku određena je tvrdoća.

## 3.2. Mjerenje tvrdoće i lomne žilavosti

U ovom radu tvrdoća SiC keramike mjerena je metodom po Vickersu. Mjerenja tvrdoće izvršena su na dva uređaja, tvrdoće HV0,5 i HV1 mjerene su na uređaju Instron, Wilskon-Wolpert Tukon 2100B dok su tvrdoće HV3, HV5 i HV10 mjerene na uređaju Zwick. Mjerenja su izvršena u Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje (slika 24 i slika 25), a pukotine nastale od penetratora korištene su u izračunu lomne žilavosti. Na poliranom uzorku određena je tvrdoća HV0,5; HV1; HV3; HV5 i HV10 uz sljedeća opterećenja:

- 4,91 N,
- 9,81 N,
- 29,43 N,
- 49,05 N,
- 98,1 N.

Za gore navedena opterećenja izvršena su mjerenja:

- dijagonale otiska ( $d_1$  i  $d_2$ )
- duljine pukotina ( $c_1$  i  $c_2$ )

Kod HV0,5 i HV1 izvršeno je po 30 mjerenja za svaki, dok za HV3, HV5 i HV10 je izvršeno po 15 mjerenja za svaki.

Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću korištena su tri matematička modela:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka.

Pri opterećenju od 0,5 kg nisu se pojavile pukotine a pri opterećenjima od 1, 3, 5 i 10 kg pojavile su se pukotine iz vrhova otisaka. Zbog toga su za HV1, HV3, HV5 i HV10 izmjerene i duljine pukotina ( $c$ ). Za izračun lomne žilavosti korišteni su modeli po Anstisu, Casellasu i Niihari.



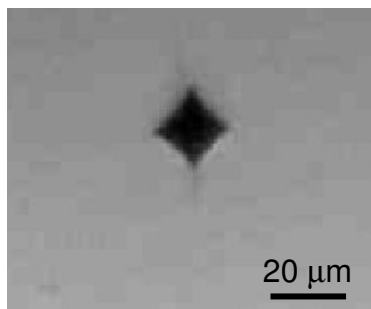
*Slika 24. Mirkotvrdomijer Instron, Wilscon-Wolpert Tukon 2100B*



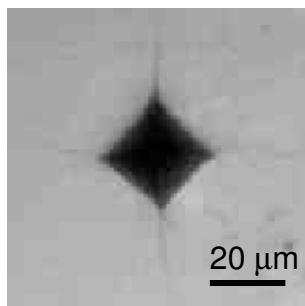
*Slika 25. Tvrdomijer Zwick*

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

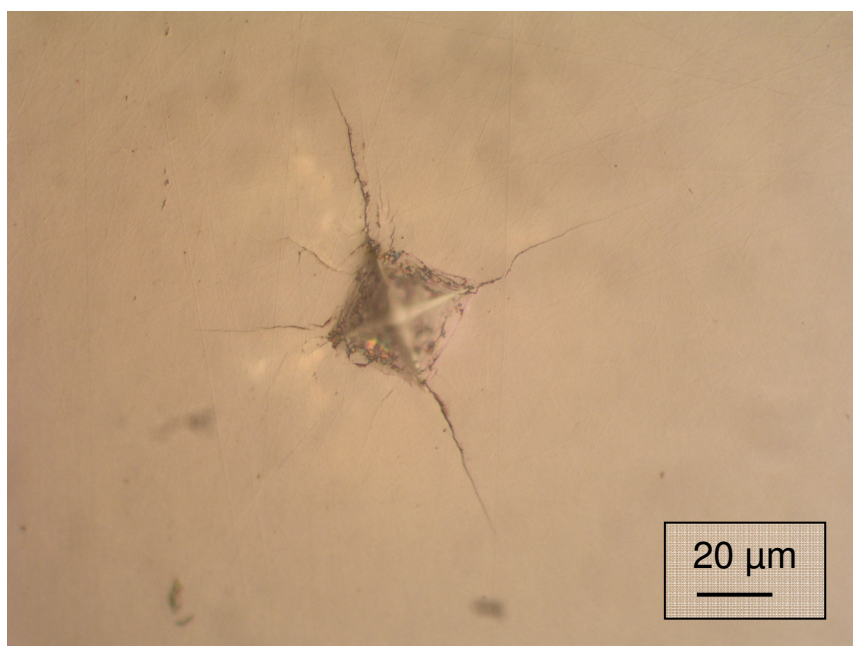
### 4.1. Rezultati određivanja tvrdoće



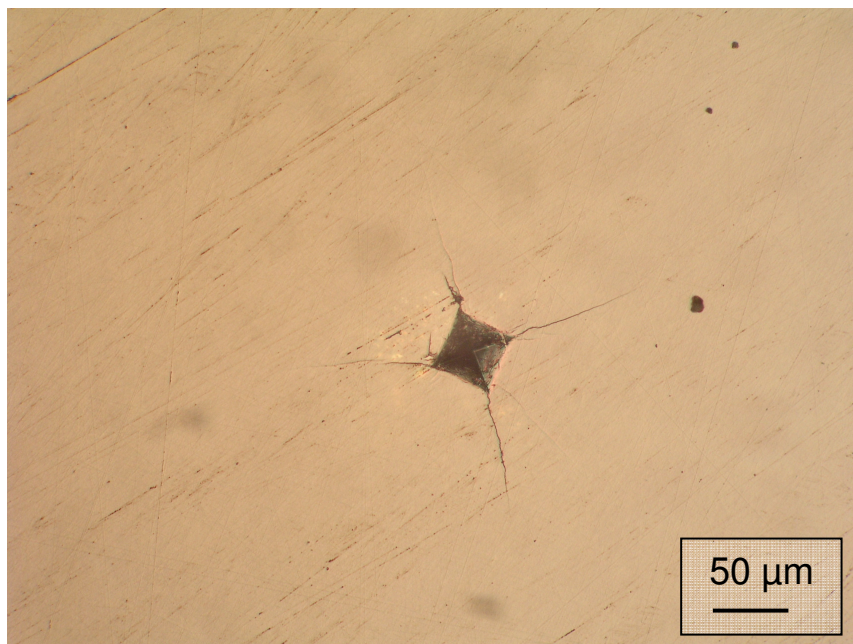
*Slika 26. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV0,5 (nisu vidljive pukotine) pri povećanju 500 $\times$ .*



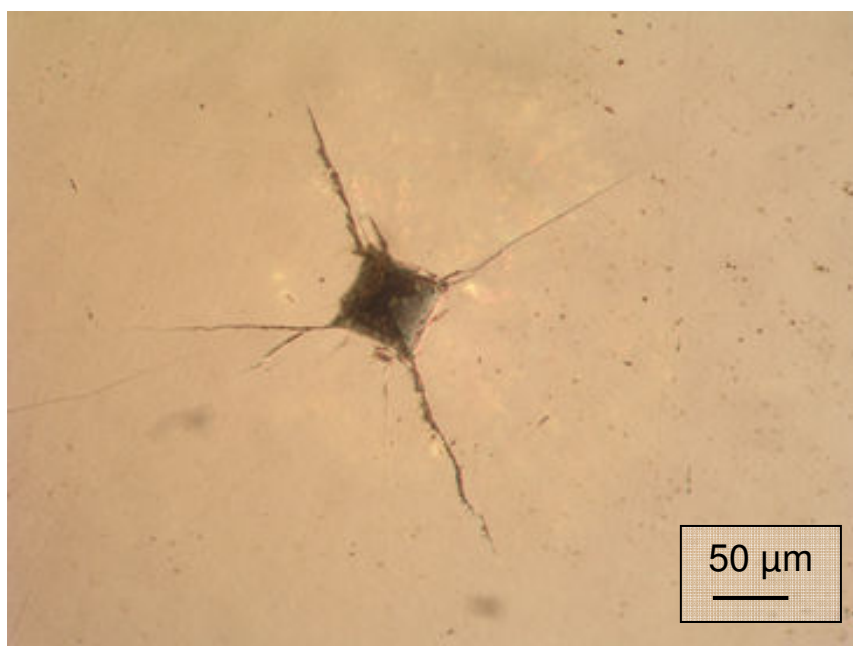
*Slika 27. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV1 (vidljive pukotine) pri povećanju 500 $\times$ .*



*Slika 28. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV3 pri povećanju 500 $\times$  (vidljive pukotine).*



*Slika 29. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV5 pri povećanju 200× (vidljive pukotine).*



*Slika 30. Otisak dijamantne piramide nakon mjerenja tvrdoće HV10 pri povećanju 200× (vidljive pukotine).*

Utiskivanjem penetratora s opterećenjem od 4,91 N; 9,81 N; 29,43 N; 49,05 N i 98,1 N, utisnute su u uzorak baze piramide (slike 26, 27, 28, 29 i 30). Duljine njihovih dijagonala ( $d_1$ ,  $d_2$ ) izmjerene su optičkim mikroskopom. Na gore

navedenim slikama možemo uočiti da penetrator ostavlja otiske iz čijih vrhova se šire pukotine.

Vrijednosti tvrdoće metodom po Vickersu izračunate su pomoću sljedeće jednadžbe:

$$HV = \frac{0,1891 \cdot F}{d^2} \quad (8)$$

gdje je:

$HV$  – tvrdoća po Vickersu,

$F$  – primijenjeno opterećenje [N],

$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ , srednja vrijednost dijagonala otiska u mm.

Rezultati izmjerenih dijagonala, duljine pukotina kao i tvrdoće prikazani su u tablicama 5, 6, 7, 8, 9. Pri opterećenju 0,5 kg nisu se pojavile pukotine stoga u tablici 5 nisu niti navedene pukotine. Pri opterećenjima od 1, 3, 5 i 10 kg pojavile su se pukotine iz vrhova otiska pa su i duljine pukotina navedene u tablicama 6, 7, 8, 9.

Tablica 5. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV0,5.

redni broj mjerenja	HV0.5	d <sub>1</sub> [μm]	d <sub>2</sub> [μm]	d <sub>sr</sub> [μm]
1.	3470	16,6	16,1	16,35
2.	3763	15,7	15,7	15,7
3.	3556	15,7	16,6	16,15
4.	3669	15,2	16,6	15,9
5.	3209	16,6	17,4	17
6.	3763	15,7	15,7	15,7
7.	3578	16,1	16,1	16,1
8.	3886	15,2	15,7	15,45
9.	3556	15,7	16,6	16,15
10.	3386	16,1	17	16,55
11.	3578	16,1	16,1	16,1
12.	3669	15,7	16,1	15,9
13.	3886	15,2	15,7	15,45
14.	3787	15,2	16,1	15,65
15.	3763	15,7	15,7	15,7
16.	3470	16,1	16,6	16,35
17.	3787	15,2	16,1	15,65
18.	3669	15,7	16,1	15,9
19.	3286	16,6	17	16,8
20.	3886	15,2	15,7	15,45
21.	3787	15,2	16,1	15,65
22.	3763	15,7	15,7	15,7
23.	3763	15,7	15,7	15,7
24.	3366	16,6	16,6	16,6
25.	3286	16,6	17	16,8
26.	3556	15,7	16,6	16,15
27.	3366	16,6	16,6	16,6
28.	3366	16,6	16,6	16,6
29.	3669	15,7	16,1	15,9
30.	3209	16,6	17,4	17
srednja vrijednost	3592	15,9	16,3	16,1



Tablica 6. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV1.

redni broj mjerenja	HV1	d <sub>1</sub> [μm]	d <sub>2</sub> [μm]	d <sub>sr</sub> [μm]	c <sub>1</sub> [μm]	c <sub>2</sub> [μm]	c <sub>sr</sub> [μm]
1.	3359	23,3	23,7	23,5	34,2		34,2
2.	3303	23,7	23,7	23,7	31,5	36,3	33,9
3.	3289	23,3	24,2	23,75	32,2	25,6	28,9
4.	3168	24,2	24,2	24,2	28,2	31,8	30
5.	3065	23,7	25,5	24,6	29,6	36,7	33,15
6.	3289	23,3	24,2	23,75	29,6	26	27,8
7.	3234	23,3	24,6	23,95	28,3	26,4	27,35
8.	3632	22,4	22,8	22,6	28,2	28,9	28,55
9.	3053	24,2	25,1	24,65	35	29,8	32,4
10.	2945	25,1	25,1	25,1	30,6	20,6	25,6
11.	3116	24,2	24,6	24,4	27,7	26,4	27,05
12.	3492	22,8	23,3	23,05	29,7	33,6	31,65
13.	3417	23,3	23,3	23,3	29,7	27,3	28,5
14.	3303	23,7	23,7	23,7	48,3	30,5	39,4
15.	3417	23,3	23,3	23,3	29,6	30,4	30
16.	3632	22,4	22,8	22,6	23,9	30	26,95
17.	3234	23,7	24,2	23,95	30,2	30,8	30,5
18.	3234	23,7	24,2	23,95	27,8	31,9	29,85
19.	3432	22,8	23,7	23,25	26,4	31,6	34
20.	3432	23,7	22,8	23,25	31,5	25,5	28,5
21.	3004	24,6	25,1	24,85	31,9	31,2	31,55
22.	3053	24,2	25,1	24,65	29,9	33,7	31,8
23.	3388	22,6	24,2	23,4	34	36,6	35,3
24.	3417	23,3	23,3	23,3	29,1	35,3	32,2
25.	3004	24,6	25,1	24,85	29,6	30,1	29,85
26.	3234	23,7	24,2	23,95	27,8	27,6	27,7
27.	3569	21,9	23,7	22,8	29,1	30,9	30
28.	3234	23,7	24,2	23,95	32,1	34,1	33,1
29.	3234	23,7	24,2	23,95	33,1	23,8	28,45
30.	3234	23,3	24,6	23,95	23,3	23,8	23,55
srednja vrijednost	3280	23,5	24,1	23,8	30,4	29,9	30,4

Tablica 7. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV3.

redni broj mjerenja	HV3	d <sub>1</sub> [μm]	d <sub>2</sub> [μm]	d <sub>sr</sub> [μm]	c <sub>1</sub> [μm]	c <sub>2</sub> [μm]	c <sub>sr</sub> [μm]
1.	2891	43,5	44,25	43,875	137	120,5	128,75
2.	2826	43,5	45,25	44,375	111	100	105,5
3.	2975	43,25	43,25	43,25	98,5	109,5	104
4.	2875	44	44	44	103	100	101,5
5.	2858	44,25	44	44,125	95	128,5	111,75
6.	2733	45	45,25	45,125	109	114	111,5
7.	2908	42,5	45	43,75	86,5	117,5	102
8.	2779	45,5	44	44,75	88,25	0	88,25
9.	2779	44,5	45	44,75	102,5	89,5	96
10.	2688	45,25	45,75	45,5	92,5	119	105,75
11.	2644	46	45,75	45,875	107,5	107	107,25
12.	2826	45,5	43,25	44,375	103	83	93
13.	3010	42,75	43,25	43	85	123,5	104,25
14.	2673	45,25	46	45,625	93,75	97,5	95,625
15.	2659	45,5	46	45,75	88,5	98,75	93,625
srednja vrijednost	2808	44,4	44,7	44,5	100,1	107,7	103,3

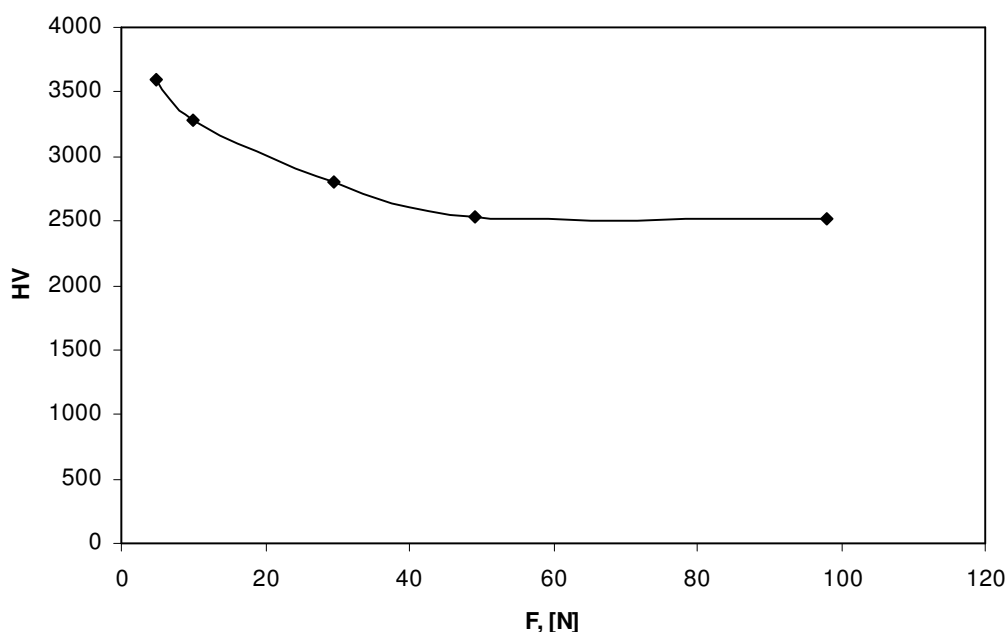
Tablica 8. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV5.

redni broj mjerenja	HV5	d <sub>1</sub> [μm]	d <sub>2</sub> [μm]	d <sub>sr</sub> [μm]	c <sub>1</sub> [μm]	c <sub>2</sub> [μm]	c <sub>sr</sub> [μm]
1.	2566	60,25	60	60,125	134	140,5	137,25
2.	2501	60,8	61	60,9	170,5	132	151,25
3.	2483	61	61,25	61,125	167,5	188	177,75
4.	2587	60	59,75	59,875	213,5	218,5	216
5.	2513	60	61,5	60,75	154	130	142
6.	2394	62	62,5	62,25	207	154,75	180,875
7.	2555	60	60,5	60,25	129	163,5	146,25
8.	2472	61,5	61	61,25	140	159,5	149,75
9.	2503	61,25	60,5	60,875	92	217,5	154,75
10.	2587	59,5	60,25	59,875	158	131	144,5
11.	2534	60,25	60,75	60,5	250	185	217,5
12.	2598	58,5	61	59,75	131,75	134	132,875
13.	2609	59,75	59,5	59,625	110,5	163,5	137
14.	2524	61	60,25	60,625	114	152,5	133,25
15.	2587	60,5	59,25	59,875	138,5	104,75	121,625
srednja vrijednost	2534	60,4	60,6	60,5	154	158,3	156,2

Tablica 9. Rezultati mjerenja tvrdoće po Vickersu, HV10.

redni broj mjerenja	HV10	d <sub>1</sub> [μm]	d <sub>2</sub> [μm]	d <sub>sr</sub> [μm]	c <sub>1</sub> [μm]	c <sub>2</sub> [μm]	c <sub>sr</sub> [μm]
1.	2621	83,5	84,75	84,125	274	296	285
2.	2523	85,25	86,25	85,75	238	274	256
3.	2465	86,25	87,25	86,75	320	312	316
4.	2538	86,5	84,5	85,5	300	344	322
5.	2382	88	88,5	88,25	333	200	266,5
6.	2538	85,75	85,25	85,5	200	396	298
7.	2516	85,75	86	85,875	314	217	265,5
8.	2486	86	86,75	86,375	283	400	341,5
9.	2382	88,75	87,75	88,25	385	293	339
10.	2516	85,5	86,25	85,875	300	344	322
11.	2590	84,5	84,75	84,625	286	232	259
12.	2437	87	87,5	87,25	241	364	302,5
13.	2494	85,75	86,75	86,25	333	300	316,5
14.	2685	83,5	82,75	83,125	294	300	297
15.	2590	84,5	84,75	84,625	273	279	276
srednja vrijednost	2517	85,8	86	85,9	291,6	303,4	297,5

Na slici 31 prikazane su izračunate srednje vrijednosti tvrdoće metodom po Vickersu (tablica 5, 6, 7, 8 i 9) u ovisnosti o opterećenju za SiC keramiku. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti tvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja. Zamijećeno smanjenje tvrdoće s povećanjem opterećenja obično se naziva utjecaj opterećenja na tvrdoću. Promjene tvrdoće su veće pri manjim opterećenjima.



*Slika 31. Vrijednosti tvrdoće mjerene Vickersovom metodom u ovisnosti o opterećenju za SiC keramiku.*

U tablici 10 navedeno je standardno odstupanje izmjerene tvrdoće i srednje vrijednosti dijagonala baze piramide u ovisnosti o primijenjenom opterećenju za silicij karbidnu keramiku.

*Tablica 10. Srednje vrijednosti izmjerene tvrdoće, srednje vrijednosti dijagonala i standardno odstupanje izmjerenih vrijednosti.*

uzorak	opterećenje, kg	HV	d, $\mu\text{m}$
SiC	0,5	$3592 \pm 204$	$16,1 \pm 0,467$
	1	$3280 \pm 179$	$23,8 \pm 0,651$
	3	$2808 \pm 110$	$44,5 \pm 0,872$
	5	$2534 \pm 57$	$60,5 \pm 0,688$
	10	$2517 \pm 81$	$85,9 \pm 1,375$

Prema literaturnim podacima najuobičajenije tumačenje utjecaja opterećenja na tvrdoću je direktno povezano sa strukturnim faktorom materijala. Meyer je predložio empirijsku vezu između primijenjenog opterećenja ( $F$ ) i veličine otiska ( $d$ ). Meyerov zakon je prikladan za prikazivanje eksperimentalnih podataka mjerenja tvrdoće različitih vrsta keramike. Prema literaturnim podacima vrijednosti Meyerov indeksa,  $n$ , kreću se u rasponu od 1,5 do 2,0. Ovaj odnos obično se naziva Meyerov zakon. Meyerov zakon je jednostavni empirijski izraz koji opisuje vezu između primijenjenog opterećenja ( $F$ ) i veličine otiska ( $d$ ). [13]

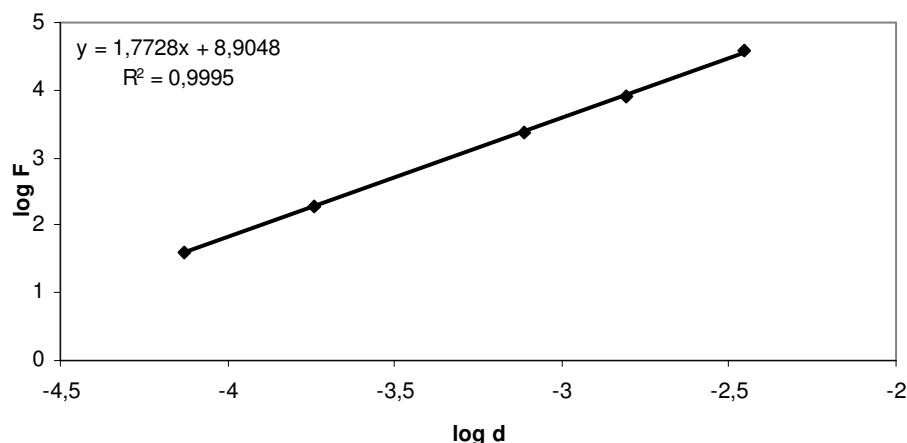
$$F = k \cdot d^n \quad (9)$$

gdje je:

$k$  – konstanta za pojedini materijal,  $\text{N/mm}^n$

$n$  – Meyerov indeks (ili broj).

Mjera za utjecaj opterećenja na tvrdoću je  $n$ . Ovi parametri su dobiveni iz grafičkog prikaza ovisnosti  $\log F$  o  $\log d$  (slika 32), nagib pravca je vrijednost Meyerovog indeksa ( $n$ ), a odsječak na osi ordinata predstavlja  $\log A$ .



*Slika 32. Grafički prikaz ovisnosti  $\log F$  o  $\log d$  za SiC keramiku prema Meyerovom zakonu.*

Dobivene vrijednosti parametara  $k$  i  $n$  iz jednadžbe (9), koje su određene linearnom regresijskom analizom, prikazane su u tablici 11. Dobivena linearna ovisnost  $\log F$  o  $\log d$  i izračunata vrijednost koeficijenta korelacije ( $R^2=0,9995$ ) ukazuju da je tradicionalni Meyerov model prikladan za opisivanje utjecaja

opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike. Eksperimentalno dobivena vrijednost Meyerovog indeksa ( $n$ ) je manja od 2 i iznosi  $n=1,7728$ , a to ukazuje da primijenjeno opterećenje utječe na tvrdoću.

*Tablica 11. Rezultati linearne regresijske analize prema Meyerovu modelu.*

uzorak	$n$	$\log k$	koeficijent korelacije ( $R^2$ )
SiC	1,7728	8,9048	0,9995

Često se u opisivanju ovisnosti opterećenja na tvrdoću koristi i model otpornosti razmjerne svojstvima uzorka kojeg su razvili Li i Bradt [8]:

$$F = a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (10)$$

gdje je:

$a_1$  – koeficijent vezan uz prividnu tvrdoću (elastičnost) [N/mm],

$a_2$  – koeficijent vezan uz “stvarnu” tvrdoću (plastičnost) [N/mm<sup>2</sup>]

Jednadžba (6) može se transformirati u:

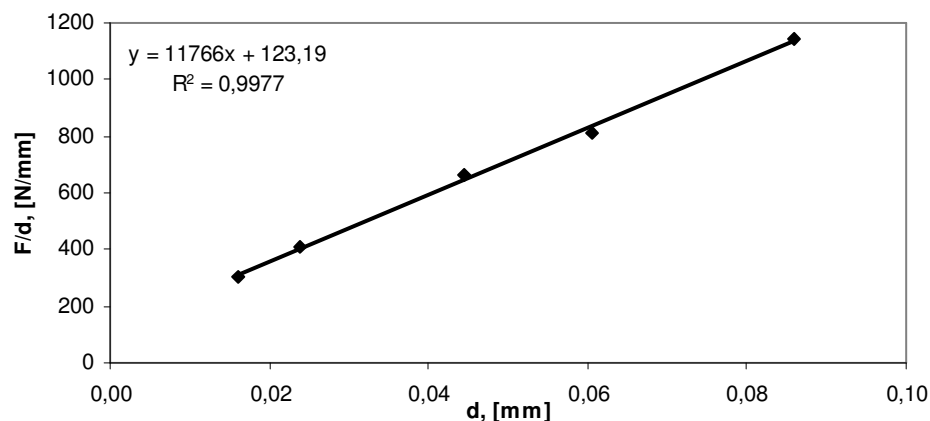
$$\frac{F}{d} = a_1 + a_2 \cdot d \quad (11)$$

Vrijednosti parametra  $a_1$  i  $a_2$  iz jednadžbe (11) dobiveni su linearnom regresijskom analizom ovisnosti  $F/d$  o  $d$ , gdje je vrijednost  $a_2$  nagib pravca, a vrijednost  $a_1$  je odsječak pravca na ordinati. Izračunata vrijednost koeficijenta korelacije ( $R^2=0,9996$ ) ukazuje da je model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

*Tablica 12. Parametri  $F_0$ ,  $a_1$  i  $a_2$  modela prema jednadžbi (12) za SiC keramiku.*

uzorak	$a_1$ , [N/mm]	$a_2$ , [N/mm <sup>2</sup> ]
SiC keramika	123,19	11766

Li i suradnici [22] zaključili su da se ovaj model uspješno može uporabiti za različite materijale pri opisivanju utjecaja opterećenja na tvrdoću (slika 33).



*Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti  $F/d$  o  $d$  za SiC keramiku prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka.*

Gong i suradnici [9] modificirani su model otpornosti razmjernom svojstvima uzorka uzimajući u obzir utjecaj strojne obrade (brušenje i poliranje) na pojavu zaostalih napetosti na ispitnoj površini. Modificirani model otpornosti razmjernom svojstvima uzorka prikazan je sljedećom relacijom:

$$F = F_0 + a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (12)$$

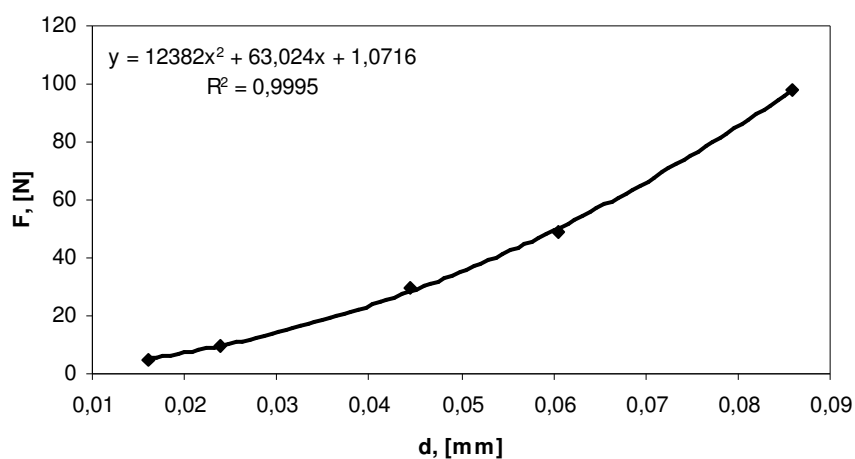
gdje je:

$F_0$  – konstanta koja se odnosi na zaostale površinske napetosti nastale uslijed brušenja i poliranja površine ispitnog uzoraka,

$a_1$  i  $a_2$  su isti kao i u jednadžbi (11).

Slika 30 prikazuje grafičku ovisnost  $F$  o  $d$  za silicij karbidnu keramiku. Polinomnom regresijskom analizom prema jednadžbi (12) dobivene su vrijednosti parametara  $F_0$ ,  $a_1$  i  $a_2$  koji su prikazani u tablici 12. Izračunata vrijednost koeficijenta korelacije ( $R^2=0,9995$ ) ukazuje da je modificirani model otpornosti razmjernom svojstvima uzorka također prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.





Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti  $F$  o  $d$  za SiC keramiku prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka.

Tablica 13. Parametri  $F_0$ ,  $a_1$  i  $a_2$  modela prema jednadžbi (12) za SiC keramiku.

uzorak	$F_0$ [N]	$a_1$ [N/mm]	$a_2$ [N/mm <sup>2</sup> ]
SiC keramika	1,0716	63,024	12382

## 4.2. Rezultati određivanja lomne žilavosti

Jednadžba modela palmqvist pukotine prema Anstisu, Casellasu i Nihari korištena je za izračun lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ). Određivanje lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu, Casellasu i Nihari ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotina te primijenjenom opterećenju.

Youngov modul elastičnosti ( $E$ ) za silicij karbidnu keramiku iznosi 400 GPa [1].

#### 4.2.1 Rezultati određivanja lomne žilavosti po Anstisu

Izraz za izračun lomne žilavosti po Anstisu glasi [19, 25]:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}} \quad (5)$$

Pri mjerenju tvrdoće HV0,5 na uzorku silicij karbidne keramike (SiC) nisu se pojavile pukotine iz vrhova otiska koje je ostavio u uzorku Vickersov indenter, stoga se za HV0,5 ne može izračunati lomna žilavost  $K_{IC}$  modelom po Anstisu.

Aritmetička sredina svih izmjerenih duljina pukotina ( $c_{sr}$ ) pri HV1 (tablica 6) iznosi 30,4  $\mu\text{m}$ . U jednadžbi 13,  $c$  iznosi pola vrijednosti  $c_{sr}$  stoga je  $c=15,2 \mu\text{m}$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{400}{32,185}} \cdot \frac{9,81}{\sqrt{0,0000152^3}} = 9,336 \text{MPa}\sqrt{m}$$

Aritmetička sredina svih izmjerenih ( $c_{sr}$ ) duljina pri HV3 (tablica 7) iznosi 103,3  $\mu\text{m}$ , dok  $c$  iznosi 51,65  $\mu\text{m}$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{400}{27,508}} \cdot \frac{29,43}{\sqrt{0,000015165^3}} = 4,844 \text{MPa}\sqrt{m}$$

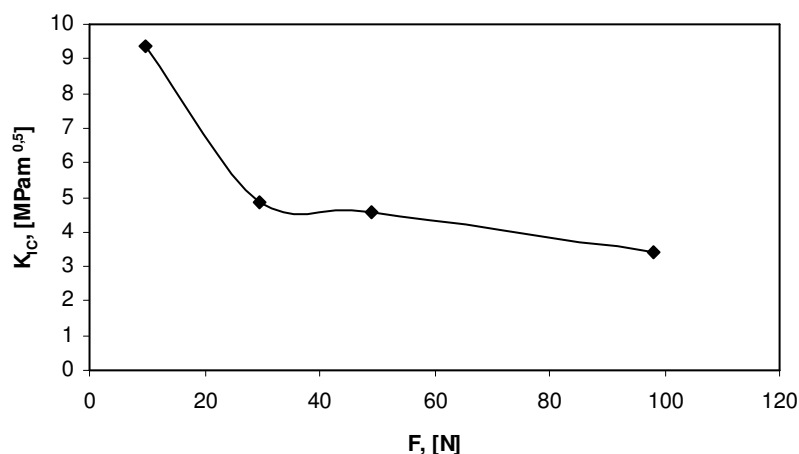
Aritmetička sredina svih izmjerenih ( $c_{sr}$ ) duljina pri HV5 (tablica 8) iznosi 156,175  $\mu\text{m}$ , dok  $c$  iznosi 78,0875  $\mu\text{m}$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{400}{24,831}} \cdot \frac{49,05}{\sqrt{0,000078081^3}} = 4,566 \text{MPa}\sqrt{m}$$

Aritmetička sredina svih izmjerenih ( $c_{sr}$ ) duljina pri HV10 (tablica 9) iznosi 297,5  $\mu\text{m}$ , dok  $c$  iznosi 148,75  $\mu\text{m}$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Anstisu:

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{400}{25,399}} \cdot \frac{98,1}{\sqrt{0,00014875^3}} = 3,433 \text{MPa}\sqrt{m}$$

Izračunate vrijednosti lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) za silicij karbidnu keramiku prema Anstisu pokazuju dobro slaganje s literaturnim vrijednostima pri sljedećim opterećenjima 29,43; 49,05 i 98,1 N. Prema literaturnim podacima lomna žilavost ( $K_{IC}$ ) za silicij karbidnu keramiku iznosi  $3-6 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [4]. Na slici 34 prikazana je grafička ovisnost izračunatih vrijednosti lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) prema Anstisu o primijenjenom opterećenju. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se vrijednosti lomne žilavosti smanjuju s porastom opterećenja.



Slika 34. Grafički prikaz izračunate lomne žilavosti po Anstisu u ovisnosti o opterećenju

#### 4.2.2 Rezultati određivanja lomne žilavosti po Casellasu

Izraz za izračun lomne žilavosti po Casellasu glasi [22, 23]:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F}{\sqrt{c^3}} \quad (6)$$

Pri mjerenju tvrdoće HV0,5 na uzorku silicij karbidne keramike (SiC) nisu se pojavile pukotine iz vrhova otiska koje je u uzorku ostavio Vickersov indenter, stoga se za HV0,5 ne može izračunati lomna žilavost  $K_{IC}$  modelom po Casellasu.

Aritmetička sredina svih izmjerenih duljina pukotina ( $c_{sr}$ ) pri HV1 (tablica 6) iznosi  $30,4 \mu m$ . U jednadžbi 14,  $c$  iznosi pola vrijednosti  $c_{sr}$  stoga je  $c=15,2 \mu m$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Casellasu:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{400}{32,185}} \cdot \frac{9,81}{\sqrt{0,0000152^3}} = 14,005 \text{ MPa}\sqrt{m}$$

Aritmetička sredina svih izmjerenih ( $c_{sr}$ ) duljina pri HV3 (tablica 7) iznosi 103,3  $\mu\text{m}$ , dok  $c$  iznosi 51,65  $\mu\text{m}$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Casellasu:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{400}{27,508}} \cdot \frac{29,43}{\sqrt{0,000015165^3}} = 7,266 \text{ MPa}\sqrt{m}$$

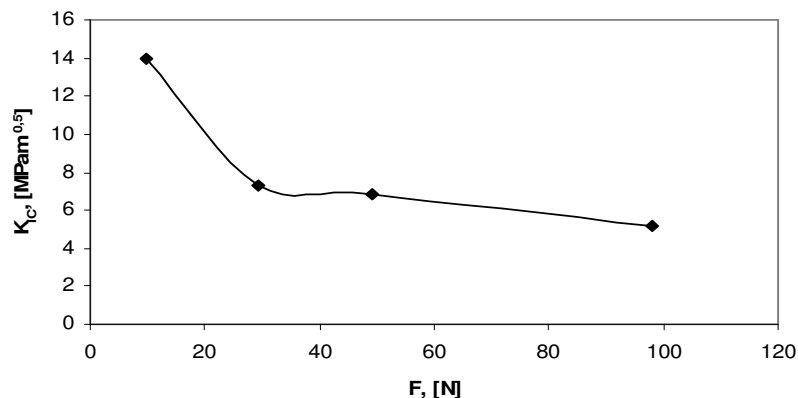
Aritmetička sredina svih izmjerenih ( $c_{sr}$ ) duljina pri HV5 (tablica 8) iznosi 156,175  $\mu\text{m}$ , dok  $c$  iznosi 78,0875  $\mu\text{m}$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Casellasu:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{400}{24,831}} \cdot \frac{49,05}{\sqrt{0,000078081^3}} = 6,849 \text{ MPa}\sqrt{m}$$

Aritmetička sredina svih izmjerenih ( $c_{sr}$ ) duljina pri HV10 (tablica 9) iznosi 297,5  $\mu\text{m}$ , dok  $c$  iznosi 148,75  $\mu\text{m}$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Casellasu:

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{400}{25,399}} \cdot \frac{98,1}{\sqrt{0,00014875^3}} = 5,150 \text{ MPa}\sqrt{m}$$

Izračunate vrijednosti lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) za silicij karbidnu keramiku prema Casellasu pokazuju dobro slaganje s literaturnim vrijednostima samo pri opterećenju od 98,1 N [4]. Iz grafičkog prikaza (slika 35) može se uočiti da se vrijednosti lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) prema Casellasu smanjuju s porastom opterećenja.



Slika 35. Grafički prikaz izračunate lomne žilavosti po Casellasu u ovisnosti o primijenjenom opterećenju.

### 4.2.3 Rezultati određivanja lomne žilavosti po Niihari

Izraz za izračun lomne žilavosti po Niihari glasi [18]:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot E^{0,4} \cdot F^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \quad (7)$$

Pri mjerenju tvrdoće HV0,5 na uzorku silicij karbidne keramike (SiC) nisu se pojavile pukotine iz vrhova otiska koje je ostavio u uzorku Vickersov indenter, stoga se za HV0,5 ne može izračunati lomna žilavost  $K_{IC}$  modelom po Niihari.

Aritmetička sredina svih izmjerenih duljina pukotina ( $c_{sr}$ ) pri HV1 (tablica 6) iznosi 30,4  $\mu m$ . U jednadžbi 15,  $c$  iznosi pola vrijednosti  $c_{sr}$  stoga je  $c=15,2 \mu m$ . Vrijednost „ $a$ “ iznosi pola vrijednosti srednje duljine dijagonale ( $d_{sr}/2$ ) (tablica 6) pa je za HV1,  $a=11,9 \mu m$ . Izračun lomne žilavosti po Niihari:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot 400^{0,4} \cdot 1^{0,6} \cdot 11,9^{-0,7} \cdot \left(\frac{15,2}{11,9}\right)^{-1,5} = 13,821 MPa\sqrt{m}$$

Aritmetička sredina svih izmjerenih duljina pukotina ( $c_{sr}$ ) pri HV3 (tablica 7) iznosi 103,3  $\mu m$ , dok  $c$  iznosi 51,65  $\mu m$  i  $a=22,25 \mu m$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Niihari:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot 400^{0,4} \cdot 3^{0,6} \cdot 22,25^{-0,7} \cdot \left(\frac{51,65}{2,25}\right)^{-1,5} = 7,037 MPa\sqrt{m}$$

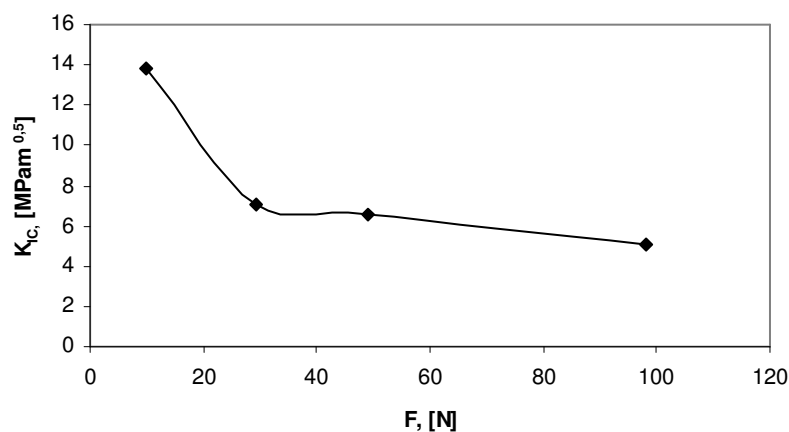
Aritmetička sredina svih izmjerenih duljina pukotina ( $c_{sr}$ ) pri HV5 (tablica 8) iznosi 156,75  $\mu m$ , dok  $c$  iznosi 78,0875  $\mu m$  i  $a=30,255 \mu m$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Niihari:

$$K_{IC} = 10,281 \cdot 400^{0,4} \cdot 5^{0,6} \cdot 30,255^{-0,7} \cdot \left(\frac{78,0875}{30,255}\right)^{-1,5} = 6,577 MPa\sqrt{m}$$

Aritmetička sredina svih izmjerenih duljina pukotina ( $c_{sr}$ ) pri HV10 (tablica 9) iznosi 297,5  $\mu m$ , dok  $c$  iznosi 148,75  $\mu m$  i  $a=42,9375 \mu m$ . Izračun lomne žilavosti mjerenjem duljine pukotina po Niihari:

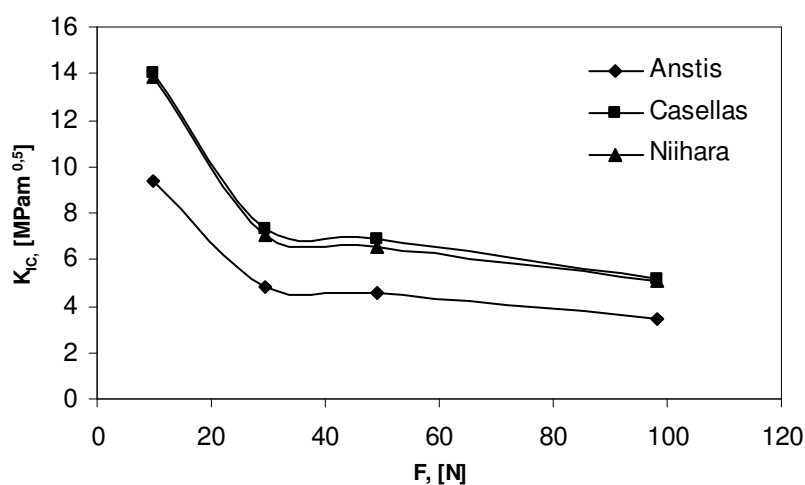
$$K_{IC} = 10,281 \cdot 400^{0,4} \cdot 10^{0,6} \cdot 42,9375^{-0,7} \cdot \left(\frac{148,75}{42,9375}\right)^{-1,5} = 5,055 MPa\sqrt{m}$$

Izračunate vrijednosti lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) za silicij karbidnu keramiku prema Niihari pokazuju dobro slaganje s literaturnim vrijednostima samo pri opterećenju od 98,1 N [4]. Iz grafičkog prikaza (slika 36) može se uočiti da vrijednosti lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) prema Niihari smanjuju s porastom opterećenja.



Slika 36. Grafički prikaz izračunate lomne žilavosti po Niihari u ovisnosti o primijenjenom opterećenju

Na slici 37 prikazana je grafička ovisnost izračunate lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) prema sva tri primijenjena modela. Vrijednosti lomne žilavosti prema modelu Casellas i Niihara su približno jednaka pri istim primijenjenim opterećenjima. Vrijednosti lomne žilavosti prema modelu Anstis su manje u odnosu na vrijednosti prema modelu Casellas i Niihara uz isto opterećenje.



Slika 37. Grafički prikaz izračunate lomne žilavosti po Anstisu, Casellasi i Niihari u ovisnosti o primijenjenom opterećenju

## 5. ZAKLJUČAK

- Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se vrijednosti tvrdoće smanjuju s povećanjem opterećenja ( $HV_{0,5}=3592$ ;  $HV_1=3280$ ;  $HV_3=2808$ ;  $HV_5=2534$  i  $HV_{10}=2517$ ). Promjene tvrdoće su veće što je primijenjeno opterećenje manje.
- Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela:
  - Meyerov zakon,
  - model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka,
  - modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka.
- Izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije ukazuju da se sva tri modela mogu primijeniti za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike, s tim da je nešto bolje slaganje eksperimentalnih podataka postignuto s Meyerovim zakonom i modificiranim modelom otpornosti razmjernim svojstvima uzorka.
- Jednadžbe prema Anstisu, Casellasu i Niihari korištene su za izračun lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ). Lomna žilavosti ( $K_{IC}$ ) za navedene modele ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotina te primijenjenom opterećenju.
- Vrijednost izračunate lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) prema Anstisu, Casellasu i Niihari se smanjuju s porastom opterećenja. Najznačajnije promjene su pri manjim opterećenjima.
- Za izračun lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) silicij karbidne keramike može se upotrijebiti model po Anstisu nakon određivanja tvrdoće metodom po Vickersu:  $HV_1$ ,  $HV_3$ ,  $HV_5$  i  $HV_{10}$ . Modeli prema Casellasu i Niihari mogu se upotrijebiti za izračun lomne žilavosti ( $K_{IC}$ ) silicij karbidne keramike nakon određivanja tvrdoće, metodom po Vickersu,  $HV_{10}$ .

## 6. POPIS LITERATURE

- [1] Chinn, R. E.: Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, USA, 2002.
- [2] Filetin, T.; Kramer, I.: Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
- [3] Musikant, S.: What Every Engineer Should Know About Ceramics, Marcel Dekker. Inc., New York, 1990.
- [4] M. W. Barsom, Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, 2003.
- [5] Manika, I.; Manikas, J.: Size effect in micro- and nanoscale indentation, *Acta materialia*, **54**, 2049-2056 (2006).
- [6] Gong, J.; Guan, Z.: Load dependence of low-load Knoop hardness in ceramics: a modified PRS model, *Mater. Lett.*, **47**, 140-144 (2001).
- [7] Ren, X. J.; Hooper, R. M.; Griffiths, C.; Henshall, J. L.: Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1105-1106 (2003).
- [8] Li, H.; Bradt R. C.: The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals *J. Mater. Sci.*, **28**, 917-926 (1993).
- [9] Gong, J.; Wu, J.; Guan, Z.: Examination of the indentation size effect in low-load Vickers Hardness testing of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 2625–2631 (1999).
- [10] Sebastian, S.; Khadar, M. A.: Microhardness indentation size effect studies in 60B2O3-(40-xMCl2 and 50B2O3-(50-x)PbO-xMCl2 (M=Pb, Cd) glasses, *J. Mater. Sci.*, **40**, 1655-1659 (2005).
- [11] Kim, H.; Kim, T.: Measurement of hardness on traditional ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1437-1445 (2002).
- [12] Kolenen, U.: Analysis of ISE in microhardness measurements of bulk MgB<sub>2</sub> superconductors using different models, *J. Alloys Compd.*, **425**, 429-435 (2006).
- [13] Sahin, O.; Uzun, O.; Kolenen, U.; Ucar, N.: Vickers microindentation hardness studies of  $\beta$ -Sn single crystal, *Mater. Characterization*, **58**, 197-204 (2007).
- [14] Wachtman, J. B.: Mechanical Properties of Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., 1996.



- [15] Ullner C.; Beckmann J.; Morrell, R.: Instrumented indentation test for advanced technical ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **22**, 1183-1189 (2002).
- [16] <http://bama.ua.edu/~mwear/courses/MechBeh/M02a.pdf>
- [17] Strecker, K.; Ribeiro, S.; Hoffmann, M. J.: Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method, *Mat. Res.*, **8** (2), 121-125 (2005).
- [18] Anstis, G. R.; Chantiklul, P.; Lawn, B. R.; Marshall, D. B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 533–538 (1981).
- [19] Laugier, M. T.: Palmquist indentation crack analyses for toughness determination in WC–Co composites. *Key Eng. Mat.*, **32**, 77–84 (1989).
- [20] Niihara, K.; Morena, R.; Hasselman, D. P. H.: Evaluation of  $K_{Ic}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *J. Mat. Sci. Let.* **1**, 13–16 (1982).
- [21] Li, Z.; Ghosh, A.; Kobayashi, A. S.; Bradt, R. C.: Indentation fracture toughness of sintered silicon carbide in the Palmqvist crack regime. *J. Am. Ceram. Soc.* **72** , 904–911 (1989).
- [22] Casellas, D.; Nagl, N. M.: Growth of Surface Indentation Cracks in Alumina and Zirconia Toughened Alumina, *Key Engineering Materials*, **127-131**, 895-902 (1997).
- [23] Li, H.; Han, Y. H.; Bradt, R. C.: Knoop microhardness of single crystal sulphur, *J. Mater. Sci.*, **29**, 5641-5645 (1994).
- [24] Franco, A.; Roberts, S. G.; Warren, P. D.: Fracture toughness, surface flaws size and flaw densities in  $Al_2O_3$ , *Acta Mater.*, **45** (3), 1009-1015 (1997).
- [25] De Moraes, M. C. C. de S. B.; Elias, C. N.; Filho, J. D.; De Oliveira, L. G.: Mechanical properties of aliminia-zirconia composites for ceramic abutments, *Mater. Research*, **7** (4), 643-649, 2004
- [26] Jones, A. H.; Dobedoe, R. S.; Lewis, M. H.: Mechanical properties and tribology of  $Si_3N_4$ - $TiB_2$  ceramic composites produced by hot pressing and hot isostatic pressing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 969-980, 2001
- [27] <http://www.aceramic.com>